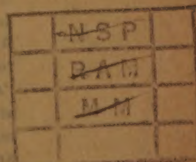
ANALES
DE LA
SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

DIRECTOR: JOSE S. GANDOLFO

JULIO-AGOSTO 1957 — ENTREGAS I y II — TOMO CLXIV

SUMARIO



BUENOS AIRES
AVDA. SANTA FE 1145

1957



SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

ADVERTENCIA. — Los colaboradores de los Anales son personalmente responsables de la tesis sustentada en sus escritos. Tienen derecho a la corrección de dos pruebas. Los que deseen tirada aparte de 50 ejemplares de sus artículos, deben solicitarla por escrito. Artº 10 del Reglamento de los "ANALES" (modificado por la J. D. en su sesión de fecha 4 de septiembre 1941). Los escritos originales destinados a la Dirección de los "Anales", serán remitidos a la Gerencia de la Sociedad, avenida Santa Fe 1145, a los efectos de registrar la fecha de entrega para luego enviarlos al señor Director. La Sociedad no tomará en consideración las observaciones de los autores que se refieran a cualquier anormalidad, si no se ha cumplido con el requisito indicado.

Impreso en los Talleres Graficos "TOMAS PALUMBO" - La Madrid 311-325 - Buenos Aires

ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

DIRECTOR: JOSE S. GANDOLFO

TOMO CLXIV

BUENOS AIRES
AVDA. SANTA FE 1145

1957

IDENTIFICACION DEL ALUMINIO

POR

REINALDO VANOSSI

Summary. — The process is founded in the application of 8-quinolinol, but first we must execute a series of separatives stages:

1) elimination of the groups of elements that can be volatilized by the action of acids;

2) separation of the groups of elements whose chlorides and iodides can be extracted with the ethyl acetate;

3) elimination of phosphate;

4) precipitation with ammonium hydroxide and purification of this precipitate with diethyldithiocarbamate;

5) separation with sodium hydroxide and a new final purification with the carbamate mentioned before.

There are possibilities of reducing the separatives stages to that which applies the sodium hydroxide and the subsequent purification with the diethyldithiocarbamate.

Operating in presence of 10 (or more) mg of any element we can identifie 3-7 μg of aluminium.

El problema actual — que se refiere a la identificación de pocos microgramos en presencia de 10 o más miligramos de otro elemento cualquiera (*) — debe contemplar no sólo la falta de reactivos de suficiente especificidad (dentro de una adecuada sensibilidad), sino la extensa difusión del aluminio. Y tal situación obliga a la aplicación de eficientes etapas separativas con el mínimo de pérdidas y a la adopción de precauciones para disminuir la introducción de este elemento a partir de los reactivos y útiles de trabajo.

Se aplicará como reactivo, al 8-quinolinol (oxina) ([1]) que, si bien acusa algo menor sensibilidad que otros también habitualmente empleados ([11], [16]), tiene la ventaja de que puede extraerse su complejo por medio de solventes orgánicos, con lo cual mejora la situación respecto de la reacción de precipitación (en cuanto a

(*) No han sido estudiados: francio, radio, actinio, tecnecio, polonio, astatino, protactinio, los transuránicos y algunos lantánidos (promecio, europio, terbio, disprosio, holmio, tulio, yterbio, lutecio).

sensibilidad) y permite, a la vez, separar el aluminio para posibles ulteriores tratamientos. Los coeficientes de extracción, en función del pH, han sido determinados especialmente para el caso del cloroformo y, aunque no hay completa concordancia (lo que puede atribuirse, en parte, a las diferentes condiciones de formación del oxinato), se aceptan valores próximos a 100 % para pH 3·5 a 9 [8]; ó 4,8 a 11,5 [3]; ó 3,4 a 4,5 [10]; ó 4,8 [9]; ó 8,9 [6]; ó 5,7 [7]; ó 6,0 [17]. Para el acetato de etilo no aparecen datos; pero, dentro del orden de los microgramos (o decenas), los valores son cercanos a los del cloroformo. Se justifica así el empleo de este solvente con lo que, por su ubicación en la parte superior del sistema bifasial, resultaba más fácil la extracción con pipeta, máxime si hay un insoluble, y se obtiene el equilibrio en menor tiempo de agitación.

En cuanto al pH de acción de la oxina, en el presente trabajo se ha preferido operar de modo que aquella actúe sucesivamente a distintos valores (ácido-alcalino-ácido final) pues, por una parte, ha podido comprobarse que la mejor sensibilidad se obtiene en un ambiente débilmente alcalino (pH: 8-9), mientras que en la región ácida aquella varía algo (aun para un determinado pH). de acuerdo con los demás componentes del sistema, incluyendo la fuerza iónica; y, por la otra, no conviene la observación definitiva de la reacción en aquel ambiente, debido a la menor especificidad del reactivo (aparte de que con exceso de éste, y pH elevado, es posible la aparición de color amarillo y turbiedad coloidal en el acetato de etilo del testigo). La acidificación final elimina esta última posible anormalidad, observándose, además, que el oxinato, una vez formado, puede resistir un pH menor, propiedad esta, que se aprovecha para el lavado final del acetato de etilo con solución diluida de ácido acético, a fin de perfeccionar la especificidad. Con todo, este modo de proceder tiene el inconveniente de que algunos elementos que dan oxinato(o complejo de adsorción entre éste y el respectivo óxido o hidróxido) en medio alcalino y que no lo dan en medio ácido, no actúan reversiblemente (máxime si la transitoria alcalinidad fué elevada); y esto obliga a proveer en cuanto a la previa eliminación de aquellos hasta un límite adecuado.

Con fines de mejorar la especificidad en casos particulares, se ha propuesto el empleo del cianuro, previo a la acción de la oxina, o como tratamiento del cloroformo, después de la extracción ([3, 6, 9]) (complejamiento de cobre, cobalto, níquel, hierro, etc.); o la fenantrolina (e hidroxilamina) para el hierro ([9]); o una previa extracción a pH 2,8 (medio tártrico), para eliminar algunos oxinatos (hierro, níquel, cobalto, etc.), y continuar con la del oxinato de aluminio a pH 5,7 (previo calentamiento a 60°C, a un pH 6,6 ([7]).

En los ensayos actualmente realizados se ha comprobado que el agregado previo de exceso de cianuro (preferiblemente con calentamiento moderado), permite la anulación, respecto de la oxina, de hasta unos 10 mg presentes de níquel (*), paladio, mercurio, plata, osmio (VI), rutenio (VI); y, además, para cadmio y zinc, que dan (en ausencia de cianuro) oxinatos insolubles y sin coloración en el acetato de etilo, pero que disminuyen la sensibilidad del aluminio-oxina (coprecipitación). También para cobalto y cobre, aunque no tolerándose más de 1-2 mg; y para hierro con un efecto mucho más limitado, como que, p. ej., 50 μg requieren una concentración ca. 2 M de cianuro (agregado a la solución apenas ácida), y un calentamiento próximo a la ebullición, durante 0,5-1 min. Para platino e iridio (« azul ») se nota igualmente una acción favorable, en cuanto un exceso de ellos perjudican la sensibilidad (**).

También el peróxido puede tener su utilidad limitada: aplicado primeramente en medio alcalino produce algunas oxidaciones (vanadio, teluro, etc.); pero, especialmente, ha de anular el vanadio y uranio (medio ácido), permitiendo la identificación del aluminio, aun en presencia de unos 10 mg de aquéllos; y ha de impedir la precipitación de wolframio, niobio, tantalio, molibdeno, cuyos complejos con la oxina coprecipitan al aluminio (o su oxinato) (análogamente para el titanio, que no precipita en medio alcalino, lo cual permitirá, en ese ambiente, la identificación del aluminio). Con el escandio hay una influencia favorable (disminuyendo su sensibilidad respecto de la oxina).

Para una aplicación general en medio ácido, deben considerarse una serie de inconvenientes: la formación de percrómico, que da productos de oxidación con la oxina; el aumento de sensibilidad que da el pertitánico con la oxina, la oxidación del talio (I), dando tálico, activo con la oxina; la tendencia a mayor actividad de parte de zirconio, hafnio, torio, serie lantánida (en cuanto que al actuar la oxina en el medio ácido final, pasando por el medio alcalino, podrán persistir más probablemente los colores en el acetato de etilo, a pesar del lavado ácido del acetato de etilo). Además, un exceso de peróxido empeora la sensibilidad para el aluminio-oxina y, por la otra parte, es también posible la oxidación del reactivo en medio alcalino, (a veces catalizada

(*) Esto tiene aplicación para demostrar la adsorción del aluminio, de parte del hidróxido de níquel (en cambio, si se emplease la extracción del dietilditiocarbamato de níquel, se produciría, para un exceso de éste, algo de coextracción de aluminio.

(**) El tratamiento del solvente orgánico con los oxinatos, por el cianuro, es menos efectivo (aunque podría ser aprovechable para cantidades moderadas de oxinato de níquel).

por restos de algunos elementos), con producción de algún color amarillo en el acetato de etilo, parcialmente resistente al subsiguiente ambiente ácido.

El empleo simultáneo de cianuro y peróxido permitirá, a veces, coordinar los aspectos favorables de ambos, sin perjuicio de la acción paralela de los inconvenientes mencionados para ambos y, en particular también, la posibilidad de oxidación parcial del cianuro (más acentuada en medio alcalino), que llega hasta el ataque de algunos cianuros complejos previamente formados.

Respecto de medios separativos previos, se emplean principalmente la electrólisis con cátodo de mercurio y/o extracción de cupferratos; y precipitaciones con hidróxido amónico y/o hidróxido sódico. El primero ([2]), ampliamente aplicado en el análisis cuantitativo, precipita numerosos elementos y deja en solución, aluminio, berilo, titanio, vanadio, uranio, zirconio, manganeso (y pocos más). El segundo permite separar, especialmente ([4]) por extracción con cloroformo, a los cupferratos de hierro, vanadio, molibdeno, titanio (medio sulfúrico) ; otros sufren una separación incompleta y, aparte de la necesidad de someter a destrucción sulfúrica oxidante a los restos de reactivos (y sus productos de descomposición) persistentes en la fase acuosa, se ha podido comprobar no despreciable coextracción de aluminio (dentro de los μg, o decenas).

La precipitación con hidróxido amónico no sólo será útil para insolubilizar el aluminio (generalmente con ayuda de coprecipitantes), sino para separarlo de la mayor parte de un exceso de otros elementos (no precipitables en ausencia de fosfato, yoduros, etc.). Por su parte el hidróxido sódico, en principio podría tener vasta aplicación, debido al gran número de elementos insolubilizables, pero las limitaciones se imponen como consecuneia de la posible adsorción de aluminio, la que es particularmente pronunciada de parte del níquel y magnesio ([5]), pero no despreciable para cobalto, rodio y, aun, para otros. La precipitación en presencia de exceso de sulfuro ([12]) disminuye ese efecto pero, especialmente para μg de aluminio, no llega a ser tolerable (especialmente en el caso del níquel). Por otra parte, en presencia de un exceso de hierro ([5]), se puede disminuir a veces la magnitud de esa adsorción.

Los siguientes valores obtenidos permiten una idea concreta respecto de la importancia de los errores que resultarían de no tener en cuenta esos hechos: La precipitación se efectúa, ya sea agregando, por gotas, solución de hidróxido sódico (5 M) a varios ml de solución conteniendo el aluminio y el ion

coprecipitante, o vertiendo esta solución, por gotas, sobre 0,5-1 ml de la solución de hidróxido (en ambos casos a temperatura ambiente, pero con efectos semejantes para otras mayores). Para el níquel, los resultados son aproximadamente iguales en ambos procedimientos; para el magnesio y cobalto resulta por el segundo procedimiento poca menor adsorción, y para los demás elementos puede ser netamente inferior.

Níquel:	200 μg	coprecipitan ca.	90 % de	200 μg	de aluminio
	1000 »	» »	98 o más de »	200 μg	de aluminio
	3000 »	» »	95 o más de »	1000 »	» »

Si, en una solución con 4-5 mg de aluminio, se realiza una primera precipitación con 2 mg de níquel, y la solución, después de centrifugar, se somete a otras dos o tres nuevas precipitaciones en esas condiciones, al final podrán persistir 1-3 μg aluminio.

En otra experiencia, existiendo 5 μg de aluminio, disueltos en 50 ml de agua con 0,5 ml de solución de hidróxido sódico (5 M), y vertiendo por gotas, en continua agitación, 1-2 ml de solución conteniendo 1 mg de níquel, el precipitado (previa intervención del cianuro) acusa una reacción de oxinato de aluminio casi idéntica a lo normal (y un testigo con coloración apenas perceptible).

En el supuesto del magnesio, su poder coprecipitante es menor, aunque 1 mg puede retener casi totalmente 20-40 μg de aluminio (variaciones debidas a distintas modalidades de la precipitación: velocidad de agregado y volumen de la solución). Para el cobalto, 1 mg retiene unos 10 μg, con 20 μg originales.

El tratamiento de un precipitado, integrado por el adsorbente y el aluminio, con solución de hidróxido sódico 2-3 M, aun en caliente, no permite solubilizar al segundo, especialmente en el caso de níquel (y apenas para magnesio y poco más para cobalto). En el caso del níquel, ni la fusión con hidróxido sódico y lixiviación con agua permite recuperar cantidad apreciable de aluminio.

Por otra paree, si hay simultáneamente con alguno de los elementos coprecipitantes, un gran exceso de otros cuyo poder adsorbente es menor, se ha de producir un desplazamiento de la adsorción, y así una fracción del aluminio (aluminato), queda adsorbido lábilmente, con lo cual el tratamiento del precipitado por solución alcalina permite recuperar una fracción mayor del original. Esto puede observarse con titanio, zirconio y otros; pero, particularmente, con el hierro el cual tiene cierta efectividad para los casos de magnesio, rodio y cobalto, pero menor para el níquel. Así, p. ej., 1 mg de hierro presente en la solución y 100 μg de níquel permite reconocer en el centrifugado alcalino 2 μg de aluminio con 5 originales, y unos 20 sobre 30 originales. En las condiciones anteriores, con 200 μg de níquel se obtiene, respectivamente, reacción casi imperceptible, y lo correspondiente a unos 12-15 μg. Empleando 2 mg de hierro y 200 μg de níquel, apenas si pasa perceptible lo correspondiente a 10 de aluminio originales. En cambio, con 1 mg de magnesio y 1 mg de hierro, se reconocen unos 3 μg de aluminio, sobre 5

originales, y unos 20 sobre 30; con 300-400 µg de magnesio y 1 mg de hierro apenas si desmejora el límite de perceptibilidad.

Posibilidades de la aplicación de la adsorción del aluminio por el óxido hidratado de níquel, como método analítico. — Los datos casi cuantitativos expuestos referentes a esta adsorción, completadas con ensayos en presencia de exceso (unos 10 mg) de los demás elementos, permiten establecer lo siguiente: 1) si se trata de aquellos que precipitan hidróxidos u óxidos hidratados (en presencia de 1-2 mg de níquel, agregado a la solución original), y se lava el precipitado con solución de hidróxido sódico (2-3 M), agregando el líquido al principal, éste contendrá generalmente una cantidad de aluminio superior a la que debiera pasar de acuerdo con la eficiencia adsorbente del níquel; pero, la nueva adición pausada de ion níquel a esa solución, permitirá la adsorción normal de aluminio, mientras no pasen a la vez, en solución, más de 1 a 3 mg de componentes solubilizables por un exceso de hidróxido sódico (especialmente zinc, berilio, vanadio, fósforo, boro, o uranio); 2) en presencia de exceso de los elementos recién mencionados la adsorción del aluminio queda desplazada, en proporción variable, aunque repetidas adiciones de níquel a los líquidos separados permiten nuevas coprecipitaciones de aluminio).

Las características expuestas dicen que las aplicaciones son restringidas. Por otra parte, el o los precipitados, después de disolución en ácido, serán sometidos a la separación de la mayor parte del níquel (magnesio, etc.) con hidróxido amónico, para continuar con las demás etapas del método general.

En el cuadro I, con las notas complementarias que se exponen a continuación, se resume el comportamiento de los elementos respecto del reactivo de identificación del aluminio — la oxina — y del reactivo fundamental de purificación previa — el dietilditiocarbamato sódico — aplicados en este trabajo. De acuerdo con ellos se fundamentará el procedimiento que se propone para la identificación.

No dan color con ninguno de los reactivos, a parte de los cationes alcalinos, los aniones: halógenos, fosfatos (orto, meta, piro), borato, nitrato, nitrito, sulfuro, sulfito, tiosulfato, sulfato, tiocianato, cianuro, ferrocianuro, los cuales, dentro de algunos mg no modifican apreciablemente la sensibilidad del oxinato de aluminio. Respecto del fluoruro, 1 mg apenas modifica la perceptibilidad, pero su efecto aparece al lavar con solución acética débil, el acetato de etilo con el oxinato (influencia del menor pH, sin exceso de oxina).

Los oxidantes en general, con la oxina, dan color amarillo o naranjado, y con el dietilditiocarbamato, pueden o no dar (con posible precipitación) color amarillo o hasta rojizo, transitoriamente, lo cual permite — al así pro-

CUADRO I. *Reacciones con la oxina y el dietilditiocarbamato (color en el acetato de etilo, para la valencia indicada, o la habitual; 20-30 °C*

(Ordenación según las etapas separativas)

Grupo	Elemento	Oxina (pH: 3-6)	Dietild. (pH: 1-6)
(A)	Os	(IV, VI) amar.	(IV, VI) amar.
Destilables	Ru	(VI) amar.	(VI) inc.
	Ge	Inc.	Inc.
	Cr	(III, VI) inc.	(III) inc., (VI) azul
	Hg	(I) amar., (II) inc.	(I) amar., (II) inc.
	Se	(IV, VI) inc.	(IV) amar., (VI) inc.
	Sb	(III) amar., (V) inc.	(III, V) inc.
	Sn	(II) amar., (IV) inc.	(II) amar., (IV) inc.
	As	(III, V) inc.	(III, V) inc.
	Re	(VII) inc.	(VII) inc.
(B)	Fe	(II, III) oscuro rojo	(II, III) osc. rojo o verd.
Extraíbles (cloruros y yoduros)	Mo	(VI) inc.	(VI) rojo violado
	Au	(III) amar.	(III) rojo-oscuro
	Tl	(I) inc., (III) amar.	(I) inc., (III) amar.
	Ga	(III) amar.	(III) inc.
	Te	(IV, VI) inc.	(IV) amar., (VI) inc.
	Ag	Inc.	Casi inc.
	Pb	Inc.	Inc.
	Pt	(IV) amar.	(IV) amar.
	Pd	(II) amar.	(II) amar.
	Cu	Amar.	Naranja oscuro
	Bi	Amar.	Amar.
	Cd	Inc.	Inc.
	In	Amar.	Amar.
(C)	W	Inc.	Inc.
Insolubilizables	Nb	Inc.	Inc.
	Ta	Inc.	Inc.
	Si	Inc.	Inc.
	Ba, Sr (Ca)	Inc.	Inc.
(D)	Co	Naranj.	Amarillento
Eliminables por el NH_4OH.	Ni	Amar.-verde	Verde-amarill.
	Mn	(II) inc., (IV) naranj.	(II) inc., (IV) viol. rojizo
	Mg	Inc.	Inc.
	Zn	Inc.	Inc.
(Parcialmente)	V	(IV, V) rojo osc.	(IV, V) am.-nar, etc.
	Ir	(IV) inc., («azul») amar.	(IV, «azul») inc.
	(el «azul» corresponde al resultado de un ataque sulfúrico oxidante)		
(E) Precipitables c. NH_4OH — 1) Insolubles en Na.OH	Sc	Inc.	Inc.
	Y	Inc.	Inc.
	Lantán.	Inc.	Inc.
	Ti	Amar.	Inc.
	Zr, Hf	Inc.	Inc.
	Th	Inc.	Inc.
	U	(VI) naranj.	(VI) naranj.
	Rh	(III, IV) amar.	(III, IV) inc.
2) Solubles en Na.OH	Al	Amar.	Inc.
	Be	Inc.	Inc.

ducirse la reducción — la subsiguiente aplicación de la oxina, a menudo sin apreciables inconvenientes (p. ej., cerio (IV), oro, iridio (azul), ferricianuro).

Notas referentes a la acción de la oxina. — En ambiente alcalino (a pH variable, de acuerdo con la concentración del elemento), el vanadio no da color (pero, si se pasa del medio ácido al alcalino no hay decoloración); y, en cuanto a titanio y antimonio (III), el oxinato producido en ambiente ácido tiende a decolorar (probable transformación parcial del oxinato en óxido hidratado). Por otra parte, la mayoría de los elementos indicados en el Cuadro I, que no dan color en medio ácido, lo dan al alcalizar (con posible opalinidad), lo cual puede ser debido (a parte de que la misma oxina, si está en exceso y a pH elevado, produce algún color amarillento y opalinidad en ambas fases) no sólo a la formación de oxinato, sino también a producto de adsorción entre ese oxinato y el óxido o hidróxido del elemento; y puede no haber decoloración al pasar a medio ácido.

Selenio, teluro, arsénico, cromo (todos en ambas valencias) molibdeno, antimonio (V), y los demás, señalados al pie del Cuadro I, no dan color a ningún pH. De todos aquellos, selenio (IV, VI), teluro (VI), arsénico (III, V) — aun en presencia de algunos mg — no perjudican apreciablemente la sensibilidad para el aluminio; el antimonio — en centenas de μg — lo hace, por coprecipitación del aluminio, cromo (III) es más tolerable en este sentido; cromo (VI), teluro (IV), molibdeno (VI), en exceso, también empeoran la perceptibilidad (en el caso del último, probablemente debido a coprecipitación con el oxinato; como lo será también para zinc, cadmio, magnesio).

Particularmente para escandio, torio, zirconio, hafnio y lantánidos, ya algunas decenas de μg, pueden perjudicar, en el sentido de que la coloración que aparece en medio alcalino no desaparece siempre netamente al acidificar el sistema (tal como se opera en el actual procedimiento); y esto es más grave para el escandio que, si se encuentra en concentraciones mayores, puede comenzar a dar oxinato a un pH ácido. Para estos elementos también resulta, a veces, que en presencia de unos μg de aluminio, éste no aparece al acidificar, lo que significa, por una parte, que el oxinato extraño ha decolorado, pero que el aluminio queda adsorbido a la porción persistente de óxido hidratado del otro elemento.

Por lo tanto, admitiendo la posibilidad de exceso de miligramos de cualquier elemento, son muy pocos los que permitirán normalmente la identificación directa del aluminio.

Notas referentes a la acción del dietilditiocarbamato. — La acidez clorhídrica es, en general, conveniente para la extracción de los carbamatos, aunque, debido a la complejidad que a veces existe en los procesos de formación y las transformaciones casi instantáneas que algunos de ellos experimentan (variables, de acuerdo con el pH, el grado de exceso de reactivo, temperatura, etc., y visibles por los cambios de color), conviene operar dentro de amplias zonas de pH, incluso pasando transitoriamente por medio alcalino, lo que permite que en cualquier caso se esté en un momento determinado en la re-

gión óptima para la formación y extracción. Caso típico es el del vanadio (IV, V) con los múltiples cambios de color que se producen en el insoluble apenas formado (*) (desde amarillo a gris oscuro; aunque el acetato de etilo siempre es amarillo o naranja), y la coloración, a veces azulada o verdosa, de la fase acuosa, después de las primeras extracciones. Iniciando la operación a un pH bajo (acidez clorhídrica 0,1 M, y hasta algo mayor), y repitiendo las extracciones, con nuevo agregado de reactivo y previa alcalización y reacidificación con ácido clorhídrico (y acético al final), se consigue extraer varios mg de ese elemento sin dificultades. Tal método aplicado a los demás elementos también puede ser favorable en algunos casos (p. ej., herro) y no perjudica a los demás.

Debido a la poca solubilidad de algunos carbamatos en la fase acuosa y en el acetato de etilo (a pesar de que los coeficientes de extracción puedan ser favorables), no siempre es fácil la extracción de un exceso del respectivo elemento; pero es posible separar por centrifugación algún insoluble persistente después de las primeras extracciones, para continuar con otras que han de eliminar los restos de complejos que, a menudo, persisten en dispersión coloidal en la fase acuosa, o depositados en la interfase.

La extracción del aluminio es prácticamente despreciable y llega a pocas décimas de unidad por cien para concentraciones que pueden oscilar entre los µg y los mg, y extracción con doble o triple volumen de solvente orgánico. La coextracción, en presencia de exceso de otros elementos, es variable; así, p. ej., con 10 mg de uranio, vanadio, zinc o manganeso se tiene, para 10 µg de aluminio, una pérdida de unos 2 µg, mientras que en esas condiciones, para hierro, níquel o cobalto la pérdida es de 3-4 µg (datos que no significan proporcionalidad para mayores cantidades de aluminio). Para cromo (VI) la coextracción es aún mayor (con 1 mg, no aparecen 10 µg de aluminio).

La ausencia de color en el acetato de etilo no indica la situación del sistema después de la agitación; así zinc, indio, galio, cadmio, mercurio (II), antimonio (III, V), arsénico (III), plomo (incluso el sulfato, que da carbamato) y plata (pero no su cloruro) pasan con alto coeficiente, al solvente.

Por su parte, el estaño (IV) tiene bajo coeficiente, y también otros, que pueden ser apenas (o despreciablemente), extraídos: rutenio, germanio, cromo (III), arsénico (V), renio, teluro (VI), selenio (VI), los elementos de los grupos C y E del Cuadro I (*) (excepto uranio), y en el grupo D, magnesio, iridio (reducción del «azul»). Respecto del talio (I) el complejo aparece insoluble en suspensión en el acetato de etilo, y el oro también, en parte,

(*) En el caso del molibdeno, que también experimenta cambios de color (aunque con menos variantes) su extracción es fácil directamente en medio ácido.

(*) El rodio (no extraíble y que empeora, ya en pocas decenas de µg, la perceptibilidad del aluminio-oxina) si está en presencia de 200-300 µg de vanadio, o níquel o cobalto o hierro o, especialmente zinc, disminuye considerablemente su efecto si antes actúa la extracción de esos carbamatos, y a pesar de que aquel persiste en la fase acuosa.

con tendencia a pasar a la interfase y/o a depositarse (amarillo-rojizo: probable reducción). El manganeso (II) en presencia del carbamato (medio ácido) sufre casi instantáneamente la oxidación a complejo tetravalente, extraíble. El platino, poco extraíble, precipita parcialmente.

Algunos elementos en exceso (p. ej., zirconio, berilio), en presencia de exceso del carbamato, y al disminuir la acidez, después de la agitación con acetato de etilo, pueden dar precipitado en la fase acuosa, poco soluble, aun al aumentar la acidez clorhídrica, lo cual no se ha notado que produzca pérdida apreciable de aluminio.

Se ha comprobado que si las extracciones de los carbamatos se realizan en la forma que se detalla en este trabajo, no hay posibilidad de interferencia, ni con elementos que dan con la oxina sensibilidad del orden que corresponde al aluminio (o mejor): vanadio, hierro, manganeso, talio, galio, paladio, indio (y, para este último, con la ventaja de que su carbamato es tan estable que no actúa con la oxina). Pero esto se cumplirá, si el carbamato actuó a través de pH variables, tal como se aplicará después la oxina. De lo contrario, sería posible que al final apareciese el oxinato o el carbamato (si éste es más estable), de un elemento extraño.

Selección de métodos separativos. — La necesidad de las separaciones, como condición previa para la identificación del aluminio, surge de las indicaciones del Cuadro I, y, además, del hecho de que si se impone la condición de la posible presencia de hasta unos 10 mg de cualquier otro elemento deberán tenerse en cuenta, también, aquellos que pueden perjudicar la sensibilidad por coprecipitación (u otros motivos), o los que en las condiciones en que se aplicará el reactivo pueden dar color persistente en la acidificación final (a pesar de no darlo en un medio ácido directo).

Dentro de esta situación se trata de seleccionar los medios que conduzcan a la menor pérdida de aluminio, lo que significa, especialmente, tratar de limitar al mínimo el número de elementos que deban ser insolubilizados con el hidróxido sódico. Y así es como se aprovechará inicialmente la eliminación de los que son volatilizables por la acción de ácidos, o por extracción de sus cloruros y yoduros, procesos que producen pérdidas despreciables (*)

(*) Operando con 10 mg de cada uno de los elementos de esos grupos, 3-4 μg de aluminio, se pueden reconocer después de aplicar la correspondiente operación separativa; análogamente, en presencia de decenas de μg, se obtienen colores que, en una aproximación colorimétrica, no indican pérdidas de significación (sólo para el caso de la extracción de 10 mg de hierro es poco mayor; y, probablemente, perfeccionando la técnica y lavando el acetato de etilo de las extracciones, el resultado sea mejor).

y que, de paso, permiten también su identificación dentro de un análisis general.

Concretamente, las etapas separativas son las siguientes: 1) Ataque inicial con los ácidos clorhídrico, nítrico, perclórico, sulfúrico (previa disgregación alcalina, si es necesario) ([13]) con lo que se eliminan osmio y rutenio (que actúan con la oxina) y germanio (que no lo hace). A continuación, se interpone la eliminación del cromo (a diferencia del procedimiento publicado anteriormente ([13])), gracias a la acción del ácido clorhídrico, sobre el cromato, oxidado por el ácido perclórico (*); y se termina la destilación con la mezcla de ácidos clorhídrico y bromhídrico, que eliminará mercurio (que en alta concentración molestará) antimonio y estaño (que, sobre todo, perjudican por su hidrólisis) y arsénico, selenio y renio (que no tienen acción de importancia).

2) Extracción de cloruros y yoduros con el acetato de etilo ([14], [15]) (hierro (**), molibdeno, oro, talio, galio, teluro-plata, plomo, platino, paladio, cobre, bismuto, cadmio, indio) (***), todos los cuales, en exceso, molestarán, ya sea porque actúan con la oxina, o por adsorción, o por afectar la sensibilidad del oxinato de aluminio, o por coextracción en la intervención del carbamato.

(*) La eliminación del cromo es necesaria debido al poder adsorbente de su sulfato respecto del aluminio (y otros), y porque la ulterior extracción del cromato por el dietilditiocarbamato (en la fracción coprecipitada en el tratamiento con hidróxido amónico) daría coextracción de aluminio. Otros métodos para separarlo son menos cómodos y dan pérdida de aluminio: extracción del cromato con acetato de etilo; o la extracción al estado de percrómico; o la precipitación de cromato bárico (inaplicable en presencia del exceso de sulfato que contendrá el sistema en análisis).

La eliminación en esta parte del procedimiento implicará introducir algunas modificaciones en la sistemática de los elementos destilables ([13]). Por este motivo será mejor, si se trata de un análisis general, trabajar con una porción de muestra para los destilables, y la otra someterla directamente en tubos de ensayo a la serie de volatilizaciones que aquí se indican para, luego, continuar con el análisis de los extraíbles y después el aluminio (y otros).

(**) No conviene que persistan más de pocas centenas de μg de éste para no alargar su extracción ulterior con el carbamato.

(***) En el estudio anterior referente a la extracción de los cloruros ([15]) se emplea el acetato de etilo, mientras que para el grupo de los yoduros ([14]) (publicado antes de aquél) se empleó el éter dietílico, para la purificación previa (eliminación de los cloruros). Si ha de realizarse una investigación consecutiva de ambos grupos resultará que, empleando el acetato de etilo para los cloruros, no sólo pasa el teluro a integrar este grupo, sino que también pasa una fracción no despreciable de algunos elementos correspondientes al grupo de los yoduros. En consecuencia, desde un punto de vista cualitativo, será necesario reservar una fracción del acetato de etilo correspondiente a los cloruros.

3) La subsiguiente evaporación (y ataque) sulfúrico-oxidante ha de eliminar yodo y restos de materia orgánica, que molestarían en la precipitación con hidróxido amónico. Por otra parte, conviene separar ahora, y no antes, al posible insoluble que resulte de calentar el obtenido residuo sulfúrico con ácido clorhídrico, de modo que así hayan podido ser extraídos plomo y plata en estado de yoduros. El insoluble actual podrá contener: óxidos de silicio, wolframio, niobio, tantalio (*), sulfatos de bario, estroncio (algo de calcio) y de algunos lantánidos; fosfatos de zirconio, hafnio, titanio (torio); pudiendo haber restos, correspondientes a elementos no totalmente eliminados en las operaciones anteriores (plata, plomo, oro elemental).

La solución resultante contendrá la mayoría de los elementos con un estado definido de valencia, excepto, en particular, vanadio, cerio, manganeso, iridio, rodio (y otros correspondientes a grupos anteriores) que podrán estar parcial o totalmente en valencia menor si la evaporación se realizó hasta total eliminación del ácido perclórico (y en la subsiguiente ebullición con ácido clorhídrico podrá acentuarse la reducción).

4) Eliminación de fosfato (con zirconio). — Se realizará hasta un límite aproximado de 0,5 mg, con lo cual se impedirá la precipitación, especialmente, del magnesio (hasta no más de pocas centenas de μg), en la siguiente aplicación del hidróxido amónico. Para níquel y cobalto (extraíbles a continuación como carbamatos) será suficiente que su precipitación no sea superior a 4-5 mg, a fin de no tener después mayor coextración del aluminio. Un exceso de fosfato molestará, además, si hay exceso de berilio, debido a la poca solubilidad de la sal en ambiente acético, lo que producirá inconvenientes en la aplicación del carbamato; aparte de que algunos de estos complejos (especialmente el de hierro) son más difíciles para extraer. Por último, en ausencia de un exceso de otros elementos precipitables con el hidróxido amónico, el aluminio podría persistir parcialmente soluble.

(*) Todos los cuales retienen aquí menos aluminio que cuando precipitan en forma dispersa.

5) Precipitación con hidróxido amónico. — Al llegar a este punto de las separaciones se podría aplicar la purificación por medio de la extracción de los carbamatos y la final precipitación con hidróxido sódico, si no existiese la posibilidad de existencia de elementos interferentes no extraíbles y que adsorben aluminio (magnesio), o que, en exceso, algo empeoran la sensibilidad en su reconocimiento (iridio); o que, siendo extraíbles, dan no despreciable coextracción si su concentración es elevada (níquel, cobalto); aparte de las necesarias múltiples extracciones que serían necesarias (lo cual rige también, para elementos que no llegarían a perjudicar apreciablemente en este sentido: vanadio, zinc).

Así, pues, el precipitado actual podrá contener, a más del aluminio y zirconio) a berilio, escandio, ytrio, lantánidos, titanio, hafnio, torio, rodio, uranio, junto con la porción coprecipitada de otros (especialmente iridio, vanadio; y algo de todos los demás). La subsiguiente purificación de este insoluble por el carbamato eliminará uranio y, sobre todo níquel y cobalto (y otros).

6) Precipitación con hidróxido sódico. — Permitirá la solubilización de aluminio y berilo, parte de vanadio, iridio, y restos de otros que, si son activos respecto de la oxina, serán eliminados en la segunda purificación con el carbamato. Actualmente, la separación con el hidróxido deberá realizarse hasta un límite de pocos μg de escandio, titanio, lantánidos, ytrio, torio, zirconio, hafnio y rodio, lo cual se consigue con una doble operación, en presencia de hierro: la primera separará la mayor parte de aquéllos (actuando el hierro como desplazante de la adsorción que podría ejercer el poco magnesio presente); la segunda, a menor alcalinidad, permitirá la separación de las porciones solubilizadas (o peptizadas) antes, y donde el hierro actuará como coprecipitante y, también, para desplazar la adsorción posible debidas a los restos de magnesio y rodio (*).

(*) La decenas de μg de rodio que pasan con exceso de hidróxido de sodio, no permiten reconocer al aluminio; pero después de esta segunda precipitación, no hay anormalidad, percibiéndose 3 μg. En cuanto al magnesio, lo que pasa en la primera precipitación no molestará en la reacción de la oxina (fácil decoloración del acetato de etilo, al acidificar), pero, en cambio podría adsorber algo de aluminio, si no hubiese hierro, en la segunda. Para los demás elementos mencionados, el hierro actúa principalmente como coprecipitante.

7) La solución resultante será sometida a la última purificación con el carbamato (eliminación, especialmente, del hierro), con lo cual queda en condiciones de aplicar la oxina, específicamente.

PROCEDIMIENTO

Los detalles de la técnica general, así como los sencillos útiles, ya han sido indicados en trabajos anteriores. Respecto de los reactivos, serán citados en el respectivo lugar del actual texto. En cuanto a la solución del 8-quinolinol (oxina), aunque puede emplearse la habitual solución acética, se dará preferencia, aquí, a una solución al 10 %, en acetato de etilo, la cual, aparte de la facilidad de preparación y estabilidad, su agregado no altera el pH del sistema.

Respecto de los tubos de ensayo, excepto el caso de presencia de fluor, no se ha observado en los ataques sulfúricos (aun en presencia de bisulfato y de fosfatos), empleando vidrio tipo borosilicato, una incorporación de aluminio superior a pocas décimas de μg, y no hay ataque apreciable por contacto de unos minutos, a temperatura ambiente, con solución 2-3 M de hidróxido sódico. En todo caso, mayor garantía resultará (máxime que no siempre se tendrá la seguridad de la ausencia de fluor), con el empleo de cuarzo, el cual deberá ser previamente ensayado: se lo tratará, en caliente, con solución fluorhídrica-sulfúrica, trasvasando el líquido a platino, evaporando hasta vapores sulfúricos; y, después de hervir con solución de ácido clorhídrico, someter a la purificación con el dietilditiocarbamato, para terminar con la aplicación de la oxina.

El ensayo testigo requiere particular cuidado, especialmente el tener en cuenta los volúmenes de reactivos que contengan más aluminio (p. ej., hidróxido sódico y yoduro potásico). En nuestro caso se ha obtenido un valor máximo de 2 μg de aluminio, lo cual, en rigor, resulta de la diferencia entre 1) la cantidad de aluminio efectivamente introducido por los reactivos (y, ocasionalmente, los recipientes) y 2) la que se pierde por adsorción o coextracción. Este segundo factor variará según los componentes de la sustancia que se analiza. Por lo tanto es posible que al final del análisis de una muestra con ínfimas cantidades de aluminio, se obtenga una reacción menos intensa que la del testigo, lo que debe interpretarse como que una parte del aluminio de los reactivos ha sido retenido en el curso de las operaciones, y ello puede obligar al ensayo complementario de los insolubles o los extractos resultantes de las etapas separativas, lo cual puede ser factible, a veces, por la aplicación de procedimientos analíticos derivados de algunos de los recursos mencionados a través de este texto, u otros, y/o, aun recurriendo a otros reactivos de identificación, de probada especificidad en las condiciones presentes en cada caso.

Las etapas que se exponen a continuación corresponden a un método de aplicación general. Algunas de ellas podrán suprimirse,

si así lo permite el resultado de un ensayo de orientacin que se indicará al final de la etapa 3); sin perjuicio que puedan introducirse otras modificaciones cuando la composición de la muestra sea parcialmente conocida, y de lo cual se hará mención al final.

1) Ataque de la muestra. — Tratarla, directamente (o el resultado de una fusión) en tubo de ensayo, con gotas de ácidos clorhídrico, nítrico, perclórico y sulfúrico (incluso ácido bórico, para el caso de fluor) y calentar hasta neto desprendimiento de vapores perclóricos (si hay materia orgánica (*), repetir las adiciones de los oxidantes y el calentamiento, sin llegar a residuo sulfúrico (**). A continuación, en presencia de ácido perclórico, agregar en caliente, gotas de solución de ácido clorhídrico conc., agitar y soplar el posible cloruro de cromilo. No observándose vapores rojos, y considerando que pocas centenas de μg de cromo darán un error despreciable, ese tratamiento será suficiente; caso contrario, agregar otras gotas de ácido perclórico, calentar 1-2 min., para reoxidar al cromo restante y, de nuevo, agregar el ácido clorhídrico (repitiendo la operación, si se considera necesario). Añadir al residuo, algo enfriado, 1-2 gotas de agua y 0,3-0,4 ml de mezcla 1 + 1 de ácidos clorhídrico y bromhídrico conc., calentar (y soplar) hasta desprendimiento de vapores sulfúricos; repetir el tratamiento, y hasta una tercera vez si se nota alguna película en la parte superior del tubo, terminando con la eliminación del exceso de ácido sulfúrico (residuo ca. 0,1 ml, o algo más si se opera con un disgregado). Reoxidar este residuo con gotas de ácidos clorhídrico, nítrico y perclórico, reevaporando hasta eliminación casi completa del último; agregar 2-3 ml de solución de ácido clorhídrico (4 M) y, si es necesario, calentar unos minutos para asegurar la solubilización de lo que corresponda. Después de enfriar algo, agregar unas gotitas de bromo puro y calentar moderadamente para eliminar la mayor parte del exceso.

(*) Sin perjuicio de que haya sido necesario inicialmente recurrir a destrucción en recipiente cerrado (p. ej., bomba de Parr), si hay posibilidad de volatilización de complejos orgánico-metálicos.

(**) Si se llegara a este punto, la siguiente eliminación del cromo sería incompleta y persistiría el error debido a la adsorción de aluminio de parte del sulfato. Esto obligaría a una posterior disgregación alcalina del posible insoluble en ácido (situación análoga al caso de que la muestra haya sido inicialmente fundida con bisulfato, o que hubiese sido sometida — caso de silicatos — a un ataque sulfúrico fluorhídrico).

2) Extracciones. — A temperatura ambiente, agitar el líquido (*) (con posible precipitado) con 2-3 vol. de acetato de etilo, y repetir la extracción de la fase acuosa como antes, excepto el caso que se supiese que la muestra sólo contiene poco (1-2 mg) de elementos de este grupo. Por otra parte, para el análisis de éste, se tendrán en cuenta los detalles pertinentes ([15]).

La fase acuosa anterior, después del agregado de 0,3-0,4 ml de solución de yoduro potásico (5 M), será sometida a agitación con 2-3 vol. de acetato de etilo; otras extracciones podrán ser necesarias ([14]), de acuerdo con lo indicado para el grupo anterior.

3) Tratamiento sulfúrico-oxidante. — Evaporar el líquido acuoso hasta pequeño volumen, agregar exceso de ácido nítrico (calentar y soplar hasta eliminación del yodo), terminando con el agregado de perclórico y calentamiento hasta su eliminación (y agregando 1-2 gotas de ácido sulfúrico si, hacia el final, se observa tendencia a tener residuo seco). Agregar 1-2 ml de solución de ácido clorhídrico (4 M) y, si hay un insoluble, calentar unos min.; separarlo y lavarlo con poco ácido, en caliente, agregando este líquido al primero (**).

Ensayo para establecer la posibilidad de simplificaciones (sin perjuicio de otras que se iniciarán al final). — A una fracción ($^1/_4$-$^1/_5$) de la solución anterior, diluida a 1-2 ml, agregarle, por gotas, pausadamente, solución de hidróxido sódico (2-3 M): observar si aparece un insoluble en cualquier momento de la operación y, en tal caso, si persiste con un exceso moderado de hidróxido. Centrifugar para observar mejor el volumen y color del posible precipitado: si éste es escaso (correspondiente a pocas décimas de mg) y

(*) Se supone que en el calentamiento previo no se ha producido apreciable modificación de la concentración inicial de ácido clorhídrico. En caso de dudas convendrá evaporar hasta pequeño volumen y agregar unos dos ml del ácido (4 M).

(**) En esa forma, se asegura la disolución de alta proporción de algún posible exceso de sulfato de aluminio. En todo caso se lo podrá recuperar más si el insoluble se hierve con solución de hidróxido sódico (2-3 M) (sin perjuicio de una disgregación alcalina), continuando con el agregado de exceso de ácido clorhídrico y evaporación suave a sequedad, y nuevo calentamiento con ácido diluido y centrifugación. La indicada insolubilización es necesaria pues la « sílice coloidal » que se produciría al acidificar la solución de silicato adsorbería cantidades apreciables de aluminio; p. ej., con 5 mg de aquélla no pueden reconocerse 10 µg (pero si, con 1 mg) mientras que, previa evaporación, con 10 mg puede reconocerse 3 µg de aluminio. En cuanto a wolframio, la dificultad aparecería al aplicar la oxina.

blanco, podrá abreviarse el procedimiento; si aquel tiene un débil color sería necesario, además, confirmar la ausencia de más de pocas decenas de µg de níquel.

La simplificación consiste en evaporar la solución (previo agregado de la utilizada en el ensayo anterior) hasta 1-2 ml, agregarle 1 mg de ion hierro (III) (de la solución que se indicará en la etapa 6); alcalizar débilmente con solución de hidróxido sódico, reacidificar con apenas exceso de ácido clorhídrico y verter, por gotas y agitando, sobre 0,5-0,7 ml de solución de hidróxido sódico (5 M), diluir hasta unos 5-6 ml y, en continua agitación, agregar gotas de la solución férrica, hasta 0,3-0,4 mg del ion. Centrifugar y aplicar al líquido límpido la purificación con el dietilditiocarbamato (última etapa que se describirá en el método general), para terminar con la reacción de la oxina.

Debe anotarse que si hubiese mucho berilio (cuyo óxido hidratado exige exceso de hidróxido sódico para disolverse a temperatura ambiente), sería necesario, además, investigar fosfato, y, si correspondiese, eliminarlo (en su mayor parte). Entonces, en este caso, si el precipitado obtenido con hidróxido, aparece algo voluminoso (exceso de zirconio), convendrá redisolverlo en ácido y repetir la precipitación, reuniendo las dos soluciones, para continuar con el agregado del hierro en un ambiente que, por dilución, deberá tener una alcalinidad 0,5 M. La indicada separación de fosfato podrá también convenir para favorecer la ulterior extracción de los carbamatos.

4) Eliminación de la mayor parte del ion fosfato. — La solución que proviene de la etapa 3) deberá diluirse hasta obtener una acidez clorhídrica 1 M, o poco más. A cerca de ebullición, agregarle 1-2 gotas de solución de octohidrato de cloruro de zirconilo (0,05 M; ca 1,6 %), agitar unos 2 min. y, si aparece precipitado (excepto débil opalescencia, que podrá despreciarse), continuar con el agregado, en las condiciones indicadas, hasta no más precipitación. Deberá cuidarse no mayor exceso de 1-2 gotas de reactivo, lo que se consigue aplicando centrifugaciones, previas a un nuevo agregado, para tratar de ver — a pesar de la opalinidad o intenso color que pueda presentar el líquido — si aparece nuevo insoluble (aparte de la opalescencia transitoria que puede producirse debido al sulfato). Si el precipitado total es voluminoso convendrá lavarlo en caliente con un poco de solución de ácido clorhídrico (2 M), agregado este líquido al principal. El pequeño exceso de zirconio presente (0.5-1 mg) no traerá inconveniente posterior por adsorción de aluminio y, a la vez, actuará como coprecitante en la siguiente precipitación con hidróxido amónico (si no hay otros).

5) Precipitación con el hidróxido amónico. — Alcalizar la solución con hidróxido amónico; redisolver el precipitado en caliente, con gotas de solución de ácido clorhídrico (2 M) y realcalizar estrictamente con hidróxido amónico (2 M) (azul incipiente al papel de tornasol externo; o, primer amarillo, al papel rojo de metilo), hervir suavemente y agitar durante 1-2 min., confirmar la débil alcalinidad (si es necesario agregar una gota más de la solución de hidróxido y volver a hervir); centrifugar (si persistiese alguna opalinidad, reprecipitar en el líquido, previo agregado de 0,3-0,5 mg de zirconio) y lavar el o los precipitados con unos 6 ml de agua (si el líquido presenta alguna opalinidad, agregar unos decigramos de cloruro sódico, calentar algo y recentrifugar). Si el precipitado fuese muy voluminoso, convendrá redisolver en ácido y reprecipitar; y lo mismo si tiene intenso color azul debido a iridio, el cual se reduciría al hervir con ácido clorhídrico, dando después menor coprecipitación.

Purificación del precipitado anterior con el dietilditiocarbamato. — Tratarlo con gotas en exceso de solución de ácido clorhídrico (2 M), en caliente, y diluir a 2-3 ml; si persiste un insoluble (restos de óxidos o fosfatos de zirconio, titanio, torio, o cerio, o algún otro lantánido) (*), separarlo y repetir el tratamiento ácido (en volumen mínimo), agregando a continuación el líquido centrifugado al proveniente de la primera operación (concentrar hasta 2-3 ml). Si se considera que la acidez del líquido es superior a ca. 0,2 M, agregar gotas de solución de hidróxido sódico (2 M) hasta primera opalescencia persistente (o alcalinidad), y reacidificar hasta la concentración indicada.

A temperatura ambiente, agregar, pausadamente y agitando, gotas de solución de dietilditiocarbamato sódico (10 %) hasta que no aparezca nuevo cambio (aparte de la opalescencia blanca transitoria); agitar con 0,5 a 2 volúmenes de acetato de etilo (según la intensidad de la reacción producida), comprobar que la reacción es ácida (caso contrario agregar gotas del ácido (2 M)) y agitar y extraer la fase acuosa, que podrá ser opalina(si hubiese neto precipitado, persistente después de centrifugación, convendrá

(*) Si se calienta suficientemente no persistirá el manganeso (IV), que podría haber precipitado.

agregar algo más de acetato de etilo, reagitar, y extraer sin la mayor parte del insoluble). Si es necesario, repetir la extracción (previo agregado del carbamato) en las condiciones anteriores, hasta obtener acetato incoloro o casi, el cual no será ahora separado. A continuación, agregar gotas de solución de hidróxido sódico (2 M), hasta primera precipitación persistente (aparte de la débil opalinidad que ya existiese) o hasta alcalinidad; luego 1-2 gotas de la solución del carbamato, y reacidificar al mínimo; agregar más acetato de etilo (si conviene), agitar y extraerlo. En el caso de neto color (generalmente debido a vanadio), repetir la alcalización de la fase acuosa y demás detalles hasta obtener acetato apenas coloreado, el cual será extraído recién después de acidificar el sistema con unas gotas más de solución de ácido (2 M), a fin de eliminar la mayor parte del exceso de carbamato. Si se emplea papel de tornasol interno se tendrá en cuenta que sus cambios de color son lentos (hasta 10-15 seg).

6) SEPARACIÓN CON EL HIDRÓXIDO SÓDICO. — Agregar al líquido acuoso, 1 mg o poco más, de hierro (III) (p. ej., 1 ml de solución de alumbre férrico, 8 %) y, agitando, solución de hidróxido sódico (5 M), hasta obtener una concentración final en exceso de ca. 0,5 M. Centrifugar y separar el líquido (que podrá ser débilmente opalino); disolver el precipitado con las gotas indispensables de solución de ácido (2 M) y verter, por gotas y agitando, sobre 0,5 a 2 ml (según la cantidad del insoluble original) de la solución de hidróxido (5 M); mezclar esto con el líquido de la anterior centrifugación y repetir ésta, separando el líquido (con alguna posible débil opalinidad) (*).

(*) El precipitado podrá ser reservado para una ulterior posible confirmación, aunque normalmente la mayor parte del aluminio ha sido disuelto, aun en presencia de centenas de µg de magnesio, gracias al hierro presente. Con todo, también se tendrá en cuenta que, si bien en el prescripto segundo tratamiento con hidróxido, se procura asegurar la desorción del aluminio, es posible que habiendo un gran exceso de berilio, persista algo retenido por algún resto de éste, no solubilizado. Así, pues, si se cree conveniente: disolver el precipitado en ácido, agregar 1 mg de hierro (III) y repetir la separación con el hidróxido, tal como ya fué realizada. Los tratamientos alcalinos se realizan a temperatura ambiente, precisamente para favorecer la disolución del berilio.

En las operaciones de disolución en ácido de un insoluble puede ser necesario (para no acidificar demasiado) calentar algo durante 1-2 min.; pero después, el líquido, que quizás sea algo opalino, deberá enfriarse antes de verterlo sobre la solución alcalina.

Agregarle solución de ácido clorhídrico (primeramente concentrado y, después, ca. 2 M) hasta primera débil precipitación persistente (o hasta acidez) y realcalizar con hidróxido sódico hasta obtener una concentración ca. 0,3 M; a continuación agregar, lentamente y agitando, gotas de la solución de Fe (III) ya mencionada (en total 0,3-0,4 ml). Centrifugar, y, si el líquido no aparece límpido, repetir el agregado de poco hierro y centrifugación; extrayendo, luego, el líquido por medio de pipeta con la extremidad inferior curvada en ángulo recto. El bismuto puede ser ventajoso para esta última precipitación.

7) Final purificación con el dietilditiocarbamato. — Agregar a la solución, 1-2 gotas de la solución de carbamato y, agitando, gotas — agregadas lentamente — de solución de ácido clorhídrico (2 M), hasta primera acidez (o hasta justa disolución del insoluble (caso de exceso de aluminio o berilio); agitar con acetato de etilo (mayor volumen, a mayor intensidad de color) y extraer. Si en la operación anterior apareció color en el acetato de etilo, repetir, en la fase acuosa, la alcalización, adición del reactivo, acidificación estricta y extracción hasta obtenerlo incoloro. De nuevo se repite el tratamiento, acidificando al final con ácido acético (*), y las veces necesarias para obtener, por último, acetato de etilo (volumen 0,5-1 ml, para reconocer mejor débiles colores) completamente incoloro. Este acetato, extraído y sometido, en presencia de agua, a la acción de la oxina, en la forma en que se la aplicará al final, no dará color; confirmándose, así, que el galio e indio han sido totalmente eliminados o inactivados.

(*) La magnitud del exceso de ácido acético está relacionada con los siguientes factores: por una parte una acidez final superior a 0,2 M retarda la eliminación, especialmente, del carbamato de hierro; por la otra, si hay exceso de aluminio podrá requerirse mayor exceso de ácido acético para disolver su óxido hidratado (lo que no es el caso para el berilio, aunque lo sería para su fosfato). Recíprocamente, en el curso del agregado intermedio de álcali, un exceso presente de berilio exigiría gran exceso para disolverse. En consecuencia el método aconsejable para eliminar (con pocas extracciones) los restos, especialmente de hierro y vanadio, consiste en variar, en el curso de los sucesivos tratamientos con el carbamato, la cantidad agregada de hidróxido sódico, de modo que se produzca mayor y menor precipitación (lo que equivale a tener respectivas variaciones de pH), y después agitar persistentemente en medio ácido (0,5-1 min.).

Para la eliminación del hierro, se podría directamente pasar de la acidez clorhídrica a un pH mayor, con exceso de acetato de sodio, pero esto no es muy efectivo para el caso del vanadio. En cuanto al citrato — que evitaría la precipitación — no conviene, porque retarda la eliminación del hierro, vanadio, etc.

8) IDENTIFICACIÓN DEL ALUMINIO. — Agregar al líquido acuoso ácido (cuyo volumen puede oscilar entre 5 y 10 ml), acetato de etilo, de modo que aparezca una capa de 4-6 mm de altura (0,5 a 1 ml de solvente, según el diámetro del tubo) y 0,2 ml de solución al 10 % de oxina en acetato de etilo; agitar enérgicamente 0,5 min., y dejar decantar (o centrifugar pocos seg.). Color amarillo en el acetato (superior al del testigo) indica, desde ya, presencia de aluminio en la muestra (*) (sin que en este punto se tenga el límite de perceptibilidad); insoluble amarillo será debido a mayores cantidades, que se irán disolviendo con mayor volumen de acetato de etilo (**).

Si no aparece color, agitar y agregar pausadamente gotas de solución de hidróxido sódico 1 M hasta alcalinidad (tornasol interno o externo), o solo hasta aparición de primer débil insoluble persistente (caso del berilio) y, a continuación, acidificar justamente, por agregado lento de las gotas indispensables de ácido acético (1 M). Después de la decantación del acetato (si el volumen disminuyó, agregar algo más y re-agitar), extraer el solvente (amarillo) y agitarlo con unos dos volúmenes de solución de ácido acético 0,02-0,03 M (o, primeramente con agua y, luego, agregar gotas de solución de ácido 0,1 M, para obtener la indicada acidez(***). El límite de perceptibilidad (por comparación con el testigo a la luz natural (****) es de 3,5-7 μg de aluminio, referido a la muestra original. El límite mayor corresponde a alta concentración de elementos insolubilizables con el hidróxido sódico, o que exigen múltiples extracciones en la purificación con el carbamato. Colores

(*) Esa coloración resistirá, si el acetato de etilo se somete a lavado con solución de ácido acético 0,02-0,03 M, precaución ésta, actualmente no indispensable, pues la oxina actuó directamente en medio ácido.

(**) Si hay mucho insoluble será mejor extraer un poco del sistema, previamente emulsionado por agitación, agregarle 1 ml de agua, 1 gota de solución de ácido acético 1 M y acetato de etilo, agitar y observar (también podrá convenir agregar mayor cantidad de oxina).

(***) No se requiere ser muy estricto en la primera acidificación, debido a la estabilidad del oxinato previamente formado en ambiente alcalino; mayor cuidado deberá tenerse en el lavado actual con la solución acética (pH: ca. 3), debido a la ausencia de exceso de oxina.

(****) La comparación visual de colores amarillos algo intensos (p. ej. en el caso de un testigo elevado) no es fácil: convendrá diluir con mayor volumen de acetato de etilo. Por dilución de uno solo de los acetatos será posible una apreciación de concentraciones y también será aconsejable para ese mismo fin, repetir la extracción de la fase acuosa original, previo agregado de oxina, realcalización y reacidificación, como en la primera operación.

con algún tono oscuro, o naranjado, indica deficiente eliminación de impurezas; y esto puede corregirse, generalmente, tratando el acetato de etilo con solución de ácido clorhídrico 0,1 M, lo que deja la mayor parte de algunos oxinatos extraños especialmente el de hierro) en aquel solvente, pudiéndose, entonces, agitar la fase acuosa con nuevo acetato, alcalizar y reacidificar con acético.

NOTAS. — Para cualquier otra operación complementaria (repetición de alguna de las etapas de purificación y empleo de la misma oxina o de otro reactivo de identificación) se deberá someter el acetato de etilo con el oximato, a la previa destrucción: agregarle gotas de ácido nítrico conc.; y evaporar hasta sequedad; repetir la oxidación nítrica hasta obtener residuo sin carbonización a mayor temperatura. Disolver en gotas de solución de hidróxido sódico (1-2 M) (*), y acidificar. En esta operación puede producirse una pérdida de hasta 1-2 μg de aluminio.

La sensibilidad de la reacción de la oxina, en solución pura, en volumen de 1-2 ml de fase acuosa y 0,3-0,4 ml de acetato de etilo (volumen final) es de 0,8 μg; pasando previamente por una extracción con carbamato (un volumen de acetato de etilo igual al de la fase acuosa), se produce una pérdida de 0,2-0,3 μg en la perceptibilidad. Aplicando todas las etapas separativas y tratamientos del método general, la perceptibilidad es de 3-3,5 μg (volumen final acuoso, 6-7 ml), lo que significa que con esas cantidades agregadas de aluminio se obtiene al final diferencia apreciable con el testigo (cuyo valor puede estimarse, en las experiencias realizadas, en ca. 2 μg).

POSIBLES SIMPLIFICACIONES AL PROCEDIMIENTO GENERAL (**). — Teniendo en cuenta los datos del Cuadro I y los fundamentos del procedimiento general, podrán suprimirse algunas de las etapas ahí señaladas, cuando se tenga un conocimiento parcial de la composición de la muestra a analizar. Y esto puede resultar también cuando se trata del ensayo de un sistema aislado en el curso de un determinado análisis cualquiera: p. ej., un líquido después de la precipitación con sulfuro de hidrógeno, en medio ácido — sin perjuicio de que en esa operación haya habido coprecipitación de aluminio — o en un precipitado de sulfatos, o carbonatos, o fosfatos, etc.

(*) Color rojo indicará deficiente destrucción, debiéndose entonces reevaporar y repetir la oxidación, pues aquella coloración puede pasar en parte al acetato de etilo (no siendo totalmente eliminada en el tratamiento con el carbamato).

(**) Sin perjuicio del ensayo que, con este mismo fin, se ha expuesto en el texto (etapa 3).

En concreto, la situación es la siguiente: El inicial tratamiento sulfúrico oxidante no convendrá suprimirlo, teniendo en cuenta que ahí no sólo se elimina osmio y rutenio, sino que se destruyen complejos orgánicos e inorgánicos, oxidantes y reductores, que podrían interferiir (así como algunos otros componentes: aniones halogenados y del nitrógeno, etc.). Además, el residuo tendrá la mayoría de los elementos a un determinado estado de valencia.

Para la supresión de la destilación del cloruro de cromilo se admitirá un límite de pocas centenas de μg de cromo. Para el grupo de los destilables con los ácidos halogenados: de mercurio, antimonio y estaño pueden tolerarse, también, pocas centenas de μg y, para los demás, varios mg.

En el grupo B (Cuadro I), casi todos son extraíbles con el carbamato (teluro (VI), no molesta), aunque no convendrá admitir más de pocos mg, para evitar posible elevada coextracción (en este aspecto no se ha ensayado con cantidades mayores, p. ej., 10 mg de cada uno de ellos). Esto dirá si es posible evitar las extracciones de cloruros y/o yoduros.

En el grupo C, los alcalino-térreos no molestan (10 mg), pero los demás deben ser insolubilizados, tal como resulta en el ataque sulfúrico. Desde luego que si se aplicó la extracción de cloruros, y con mayor razón para los yoduros, corresponde un nuevo ataque sulfúrico.

Respecto de la separación de los elementos del grupo D y la previa eliminación de fosfato, ya se han mencionado las razones que las imponen y, por lo tanto, la posibilidad de suprimirlas; cual sería el caso si se conoce que, fósforo, berilio, níquel, magnesio y cobalto están dentro de determinados límites.

Por último, aun en el supuesto de omitir la precipitación con hidróxido amónico, a continuación deberá aplicarse, la primera purificación con el carbamato, previa a la precipitación con hidróxido sódico, excepto que no haya más de pocas decenas de μg de níquel o centenas de Co. Y esa precipitación tampoco deberá suprimirse en ningún caso, (en presencia de hierro), debido a la necesaria eliminación de los elementos del grupo E 1 (excepto uranio, ya extraído) hasta un límite de tolerancia de pocos μg. Desde luego, la última purificación con el carbamato es indispensable.

Como consecuencia final se tiene que, a parte del ataque sulfúrico inicial, (que, hasta podrá evitarse para situaciones determinadas, derivadas de lo ya expuesto), en numerosos casos será posible reducir el sistema de purificación, previo a la aplicación de la oxina, a la precipitación con el hidróxido sódico, (en presencia de ion férrico) con o sin previa purificación con el carbamato, y al final empleo de éste.

Buenos Aires, julio 1957.

Bibliografía

(1) Berg, R. — « Das O-Oxychinolin », 1935.
(2) Cain, J. R. — *J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **3**, 476 (1911).
(3) Gentry, C. H. R., y Sherrington, S. G. — *Analyst*, **71**, 432 (1946), y **75**, 17 (1950).
(4) Furman, N. H.; Mason, W. B., y Pekola, J. S. — *Anal. Chem.*, **21**, 1327 (1949).
(5) Hillebrand, Lundell, Bright y Hoffman. — « Applied Inorganic Analysis (1953).
(6) Kassner, J. L., y Ozier, M. A. — *Anal. Chem.*, **23**, 1453 (1951).
(7) Kenyon, O. A., y Bewick, H. A. — *Anal. Chem.*, **24**, 1826 (1952).
(8) Lacroix, S. — *Anal. Chim. Acta*, **1**, 260 (1947).
(9) Margerum, D. W.; Sprain, W., y Banks, C. V. — *Anal. Chem.*, **25**, 249. (1953).
(10) Moeller, T. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**, 347 (1943).
(11) Nieuwenburg y colab. — « Informes (1, 2, 3, 4) de la Com. Intern, de Reactivos, etc. ».
(12) Sandell, E. B. — « Colorimetric Determination of Traces of Metals » (1944).
(13) Vanossi, R. — *Anales Asoc. Quím. Argentina*, **36**, 155 (1948).
(14) Vanossi, R. — *Anal. Soc. Cient. Argentina*, **151**, 173 (1951).
(15) Vanossi, *R.* — *Anales Asoc. Quím. Argentina*, **43**, 151 (1955).
(16) Welcher, F. J. — « Organic Analytical Reagents », (1948).
(17) Wiberley, S. E., y Basset, L. G. — *Anal. Chem*, **21** 609 (1949).

LA PRODUCCION DEL MAGNESIO METALICO EN LA ARGENTINA

ESTUDIO DEL TRATAMIENTO PRELIMINAR DE LAS DOLOMITAS DE SAN JUAN PARA LA PRODUCCION DEL MAGNESIO METALICO

NOTA DE

FEDERICO CARNEVALI

La producción nacional del magnesio metálico, en el vasto programa del sector metalúrgico de la Argentina, presenta particular importancia en cuanto está estrictamente vinculada con la producción de los metales ultralivianos y, en consecuencia, con todos los problemas de las construcciones livianas de los transportes y más particularmente con el continuo desarrollo de los transportes aéreos.

En efecto las aplicaciones del magnesio metálico han alcanzado en estos últimos diez años importancia industrial básica, comprobada por el correspondiente consumo de energía eléctrica empleada anualmente para la producción del metal. En los Estados Unidos de Norte América, país más adelantado en la producción del magnesio metálico, desde el consumo de un millón de kwh en el año 1925 para la producción electrolítica del metal, los gastos de la energía eléctrica subieron a más de 30.000 billones de kwh en el año 1951 con una producción de 43.000.000 de kgs. de magnesio y en el año 1952 la producción, respecto al año precedente, aumentó del 125 % según la Magnesium Asociacion de New York, así repartida: 29.5 % para la industria aeronáutica, el 20 % para la industria de las aleaciones ultralivianas con aluminio, y el residuo 50,5 % para trasportes, maquinarias, electrotecnia y usos varios.

Ningún metal ha aumentado tan rápidamente en estos últimos años su producción como el magnesio.

Esta breve nota considera las condiciones y el tratamiento preliminar más conveniente en el país para el proceso industrial electroquímico, actualmente más en uso para la producción del mag-

nesio metálico, empleando como materia prima las dolomitas de Zonda Chico de la provincia de San Juan, estudio hecho considerando las modificaciones del proceso necesarias en dependencia a la naturaleza del material y a las posibilidades del país.

El nombre de « dolomita » se usa en mineralogía para el tipo de mineral constituído de mezcla de carbonato de magnesio y calcio de composición bien establecida, con pequeñas variantes de los componentes y de las impurezas, correspondiente al análisis teórico: óxido de magnesio MgO 21,90 %, óxido de calcio CaO 30,4 %, anhídrido carbónico CO_2 47,7 %; alrededor de esta composición está el material de Zonda Chico, que por lo tanto debe considerarse perteneciente al tipo de mineral dolomita. Pero es oportuno aclarar que se consideran generalmente dolomitas también las rocas constituídas de distintas mezclas de carbonatos de magnesio y de calcio, rocas de composición muy variable, abundantes en la naturaleza; las más ricas en magnesio, pertenecientes a las magnesitas, generalmente son empleadas en la industria como materia prima para la producción del magnesio metálico.

Geológicamente las dolomitas son rocas sedimentarias de origen marino, pertenecientes a sedimentos, desde el Precámbrico hasta el Cretáceo, formados en la costa del mar por reemplazo del calcio del carbonato orgánico con el magnesio de las aguas marinas; el porcentaje en óxido de magnesio de estas rocas, en relación a su formación, puede naturalmente variar mucho desde un mínimo de 12 %, constituyendo las calizas dolomíticas, hasta el 45 % y más, constituyendo las magnesitas dolomíticas, rocas generalmente todas a estructura compacta y granosa, a veces esponjosa, en estratificaciones horizontales, casi siempre asociadas a porcentajes muy variables de calcita, de cuarzo (sílice), de alúmina, de óxido de hierro en forma muchas veces de silicatos.

Para la producción del magnesio metálico se usan también como materias primas la magnesita o giobertita, carbonato de magnesio blanco, compacto, la carnallita, cloruro doble de magnesio y potasio (cuyos yacimientos más importantes se encuentran en Alemania), el cloruro de magnesio exahidratado de las salinas y las serpentinas, silicatos de magnesio. Además en los Estados Unidos de

Norte América, para la producción del metal, se usa el cloruro de magnesio existente en el agua del mar (de un promedio 3 %) empleando instalaciones muy extensas y costosas que por cada tonelada de magnesio metálico logran el consumo alrededor de 800 toneladas de aguas marinas, con una simultánea superproducción de cloro en su mayor parte utilizado para fabricar ácido clorhídrico([1]).

En la Argentina son muy limitados los yacimientos de magnesita bastante pura, en cambio, son numerosos los yacimientos de dolomitas, asociados siempre con capas de calizas; algunos por su uniformidad de composición y por su ubicación permiten considerar su explotación industrial en forma extensa, según requiere la alimentación de una planta industrial para la producción electrolítica de magnesio metálico.

El yacimiento de Zonda Chico en la provincia de San Juan por su potencia y ubicación es uno de los más importantes de los conocidos en el país: su extensión de varios kilómetros, con rumbo NS e inclinación casi vertical, con macizo de 20 a 40 metros de potencia, con ubicación a sólo 14 kilómetros del camino nacional de San Juan a Calingasta, a unos 8 km de la vía del ferocarril, la posibilidad de su explotación en canteras « a cielo abierto », la limitada altura con promedio de 750 m., casi al nivel de la ciudad de San Juan, con un máximo hasta alrededor de 1000 m., confirman la posibilidad de su explotación industrial.

Por lo tanto, hace dos años, el suscripto, de acuerdo a visitas efectuadas en la zona, inició el estudio del yacimiento de dolomitas de Zonda Chico, para examinar la posibilidad de su explotación industrial, hasta hoy no considerada, dirigida a la producción en el país del magnesio metálico y aleaciones ultralivianas.

Además, la oportunidad de establecer una planta de magnesio metálico por proceso electrolítico en la zona de San Juan, está facilitada por la posibilidad de que esta zona, y aún más, la contigua de la provincia de Mendoza, podrán en un próximo futuro, por conexión con las centrales hidroeléctricas de Nihuil, ofrecer condiciones para disponer de la energía eléctrica necesaria a las correspondientes instalaciones electroquímicas.

([1]) Kirkpatrick, Chem. & Met. Eng. 48-11-(1944).

En la técnica moderna es notorio que el magnesio metálico puede producirse en escala industrial por medio de dos procesos distintos: el proceso electroquímico y el proceso electrotérmico; el primero, intermitente o continuo, se realiza por disociación electrolítica del cloruro de magnesio fundido, anhidro y puro, en presencia de cloruros alcalinos y alcalino-terrosos, a temperatura variante desde 700° hasta 750°C o bien del óxido de magnesio puro en presencia de fluoruros alcalinos a temperatura alrededor de 950°C, y el segundo, el proceso electrotérmico, discontinuo, se efectúa por tratamiento del óxido de magnesio puro en mezcla con material reductor, generalmente silicio puro o ferrosilicio en polvo, a presiones reducidas, con temperaturas variantes desde 1000°C hasta 1250°C.

De los dos distintos procesos el más aplicado actualmente es el proceso por electrólisis del cloruro de magnesio anhidro y puro, en mezcla con algunos cloruros alcalinos y alcalino-terrosos. La instalaciones correspondientes son más simples respecto a las del proceso electrotérmico y el proceso mismo ofrece posibilidades de realizar producciones elevadas en forma continua; naturalmente, en cada aplicación del proceso es necesario estudiar las variantes de la preparación y del tratamiento físico y químico inicial en relación de la naturaleza de la materia prima y de sus impurezas. El proceso electrotérmico al contrario, además de trabajar en alto vacío y a temperatura muy elevada, exige especial depuración del material de origen.

En el proceso industrial al cloruro, el empleo de las magnesitas dolomíticas requiere naturalmente para su mayor rendimiento, porcentaje elevado de óxido de magnesio en el material bruto, porcentaje que en la técnica industrial puede variar desde el 30 % hasta el 40 % (1); en las instalaciones de las Vegas (Nevada, América del Norte) de la Basic Magnesium Inc. y en las de Bitterfeld y Stassfurt de la J. G. Farbenindustrie (Alemania), para la producción electrolítica del magnesio, usan magnesitas dolomíticas que en bruto contienen 40 % y más de óxido de magnesio (2).

Además el proceso de la electrólisis del cloruro necesita como materia prima ácido clorhídrico y por lo tanto, cuando no puede

(1) y (2) Mantell, Industrial Electrochemistry (1953).

disponerse fácil y abundantemente del ácido, como en la prevista ubicación de la planta de magnesio en zonas próximas de San Juan o de Mendoza, es necesario estudiar la reducción al máximo del consumo de ácido clorhídrico con oportuna recuperación del cloro desarrollado en el proceso de disociación electrolítica del cloruro y limitar al mínimo su consumo en la disolución del material bruto.

La estructura física de las dolomitas de Zonda Chico presenta dos tipos de material de aspecto distinto: un tipo granoso, cristalino, gris-violáceo, con inclusiones de silex negro y de cuarzo blanco, friable, que se designará con « A » y otro tipo terroso, compacto, en forma de capas delgadas, bandadas, gris-amarillento hasta blanquecino, más duras para quebrarse, que se designará con « B », características físicas que todas facilitan el tratamiento mecánico del material por trituración.

El material, recogido en cuatro distintas zonas del yacimiento, a diversas alturas, disuelto en frío con ácido clorhídrico concentrado ($d = 1{,}19$), dió los resultados siguientes:

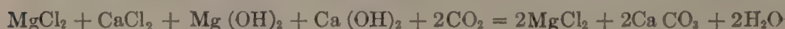
	Tipo «A» gris, %				Tipo «B» bandado, %			
Mgo	22,05	21,85	19,89	21,97	20,30	20,77	19,77	21,20
CaO	26,50	26,50	26,90	25,55	29,10	28,10	30,87	30,18
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	1,60	1,25	1,61	1,35	1,30	1,35	1,22	1,98
SiO_2 insol.	6,90	7,90	8,25	7,90	3,95	4,45	1,40	2,10
CO_2	42,65	42,13	42,50	42,40	45,90	44,23	47,20	45,00

resultando el promedio del análisis químico de los dos tipos:

	Tipo «A» gris, %	Tipo «B» bandado, %
MgO	21,44	20,35
CaO	26,86	29,59
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	1,45	1,46
SiO_2 insol.	7,73	2,47
CO_2	42,42	45,58

por lo tanto en relación de la limitada diferencia de composición de los dos tipos « A » y « B » de dolomitas de Zonda Chico, para uniformar y facilitar el estudio inicial del proceso industrial, se utilizaron mezclas en partes iguales de los dos tipos de material bruto.

En base a las características de las dolomitas de Zonda Chico y a lo expuesto, para reducir los gastos del tratamiento industrial, se consideró oportuno disolver la mezcla de los dos tipos « A » y « B » con ácido clorhídrico diluido, mientras el sucesivo desarrollo del proceso industrial para llegar a la electrólisis del cloruro de magnesio, se planteó según el esquema siguiente; a determinada porción de la solución ácida de la mezcla « A » y « B » del material bruto, solución que a continuación se designará simplemente « solución de dolomitas », se agregará otra determinada porción calcinada alrededor de 950°C, de la mezcla misma de los dos tipos del material bruto, ésta, apagada con agua, permitirá realizar la « leche de dolomitas », suspensión acuosa semisólida de óxidos hidratados de magnesio y de calcio. Después la « leche de dolomitas » se agregará a la « solución de dolomitas » y se mezclará hasta obtener el pH necesario para la separación del hierro, del aluminio y de otras pequeñas impurezas eventualmente presentes en el material de origen. Sucesivamente, insuflando en la suspensión semisólida el anhídrido carbónico proveniente de la calcinación y de la disolución del material bruto, se realizará la « carbonatación », proceso que determinará la separación completa, como carbonato, del calcio presente, mientras, quedará el cloruro de magnesio en solución según la reacción:



$$MgCl_2 + CaCl_2 + Mg(OH)_2 + Ca(OH)_2 + 2CO_2 = 2MgCl_2 + 2CaCO_3 + 2H_2O$$

Luego del residuo sólido realizado, constituido en máxima parte de carbonato de calcio, se separará, por filtración, la solución acuosa, técnicamente pura, de cloruro de magnesio; esta solución evaporada y deshidratada en caliente, se transformará en cloruro de magnesio técnicamente puro, anhidro, listo para pasar al proceso de electrólisis ignea y entonces llegar a la separación del metal. El cloro gaseoso que se desarrollará en la electrólisis podrá pasar

a recuperación como ácido clorhídrico, por conversión con carbón incandescente y vapor de agua, mientras el metal producido se purificará por sucesivas fusiones.

El proceso industrial así planteado se desarrolló por lo tanto según las etapas siguientes: se estudiaron primeramente las granulaciones de la mezcla « A » y « B » del material bruto más idóneas para efectuar su rápida y completa disolución a temperatura ordinaria, usando ácido clorhídrico a concentración reducida alrededor del 50 % ($d = 1{,}10$), resultando más conveniente el molido tamizado a 40 mallas por centímetro cuadrado, este molido se disolvió en cubas cilíndricas de 8 litros de capacidad, con agitador vertical: la disolución completa de 4 kg de mezcla se efectuó en 4 horas, aprovechándose del calentamiento producido en la reacción del ataque con ácido, hecho en forma intermitente y despacio para evitar al principio el violento desarrollo de anhídrido carbónico. Así pudo obtenerse sensible reducción en el consumo del ácido en las primeras fases del proceso en estudio gastando un promedio de 55 g de solución de ácido clorhídrico por 100 g de mezcla bruta de dolomitas « A » y « B » tamizada. La solución realizada comprobó al análisis la composición siguiente:

MgO 20,10 % CaO 25,00 % $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 6,20 % insoluble (SiO_2) 5,35 %

mientras el desarrollo de anhídrido carbónico fué de un promedio 43,30 %; el residuo insoluble resultó constituído por pequeños granos de cuarzo y vestigios de óxido de manganeso.

También fué utilizada para la calcinación del material bruto, la mezcla en partes iguales de « A » y « B » en trozos alrededor de 2 cm, con 20 % de trozos del mismo tamaño de coke metalúrgico, empleando un pequeño horno eléctrico a resistencia, cilíndrico, rotatorio, de capacidad de 5 litros; calcinando a la temperatura alrededor de 950°C por el período de 10 horas; la pérdida en anhídrido carbónico fué alrededor del 43 % y la calcinación resultó completa sin crudos, el material calcinado se conservó en envases cerrados para evitar absorción del aire de gas carbónico.

El anhídrido carbónico desarrollado en la calcinación y la disolución del material bruto, se agregó, después depuración del polvo y lavaje, a un pequeño gasómetro de laboratorio.

La composición media del calcinado resultó la siguiente:

MgO 32,49 % CaO 50,45 % óxidos $R_2O_3 + SiO_2$ 15,00 % (pérdidas 2,10 %)

calcinado, que molido y tamizado a 40 mallas por cm², fué apagado despacio con 40 % de agua pura, observándose aumento de su temperatura (cerca de 60°C) evitando su aglomeración y formando una mezcla polvorosa de óxidos hidratados de magnesio y de calcio. A esta mezcla se agregó, en un pequeño cilindro de acero inoxidable con agitador vertical, aproximadamente 85 % en peso de agua pura produciéndose así la « leche de dolomitas » para el sucesivo proceso de carbonatación.

La « solución de dolomitas » pasó a decantación por un período de seis horas, suficiente para el depósito del insoluble en suspensión, usando un pequeño aparato tronco-cónico de acero inoxidable con robinete de salida por debajo; en tal forma se efectuó la separación de la solución límpida de los cloruros de magnesio y de calcio de la composición:

$MgCl_2$ 47,50 % $CaCl_2$ 49,53 % de densidad 1,175 a 20°C

El residuo insoluble por su constitución física en granitos de cuarzo, se separó fácilmente, por intermedio del robinete del aparato decantador, de la solución y sucesivamente fué sometido a reiterados lavajes con agua pura; el líquido de lavaje se utilizó luego para la dilución del ácido de ataque del material bruto.

A continuación se pasó al proceso de carbonatación, parte química más importante del procedimiento, necesaria para la preparación de la solución pura de cloruro de magnesio con la eliminación completa en la solución originaria del calcio y de las distintas pequeñas impurezas (Fe, Al, Mn, SiO_2, etc.) eventualmente presentes.

Por lo tanto la solución límpida del « cloruro de dolomitas » se trató con la « leche de dolomitas » hasta la proporción idónea para determinar el pH necesario a la separación, como óxidos hidratados, del hierro, del aluminio y del manganeso eventualmente presentes; esta proporción, en los distintos ensayos, resultó variable desde 6,35 hasta 5,70, valor expresado en peso entre « leche de dolomitas » y calcio presente en la solución agregada del « cloruro de dolomitas », (se consideró el peso del calcio, en reemplazo del magnesio de la solución, por comodidad de control químico).

En la mezcla semisólida resultante de los óxidos hidratados, se hizo burbujear del gazómetro, mediante un pequeño compresor a la presión alrededor de 800 mm, el anhídrido carbónico recogido, proveniente de los tratamientos de calcinación y de disolución del material bruto. Para tal fin se usó un aparato metálico cilíndrico, construído especialmente, con entrada arriba para la carga y abajo la salida del material, a cierre hermético, con pequeño robinete a lado, de capacidad aproximada de 35 litros, con termómetro y manómetro de presión, agitador vertical, serpentín interno para calentar con vapor de agua y con válvulas de retención por debajo, para la introducción del anhídrido carbónico comprimido.

La carga del aparato carbonatador, hecha por arriba, se calentó con vapor de agua, por intermedio del serpentín, alrededor de 50°C, temperatura que en los ensayos se demostró la más apropiada para la precipitación de la mezcla semilíquida cargada, controlando cada media hora, el calcio, expresado en gramos-litros, de las muestras sacadas y filtradas; se dió término a la carbonatación cuando no se encontró más presencia de calcio en el líquido filtrado.

Naturalmente, a consecuencia de la incompleta instalación utilizada para recoger el anhídrido carbónico desarrollado en los tratamientos del material bruto, la concentración correspondiente del anhídrido que se utilizó en la carbonatación alcanzó sólo el 25 % prolongando consecuentemente, el proceso de separación del calcio como carbonato.

Al iniciar los ensayos de carbonatación pudieron observarse obstrucciones e interrupciones frecuentes del proceso, con consiguientes dificultades de su regular desarrollo. El elevado porcentaje del calcio en la mezcla semisólida de los óxidos hidratados y el consiguiente abundante precipitado de carbonato de calcio para el tratamiento gaseoso de carbonatación, como también la presencia de silex granular, en forma de cuarzo cristalizado, granos de fácil sedimentación por su peso específico, provocaron dificultades en la insuflación del anhídrido carbónico.

Por lo tanto fué necesario estudiar el método de lograr una mayor dilución del calcio presente en el « cloruro de dolomitas » y a tal fin, considerando que interesa producir magnesio, se agregó en el carbonatador una solución acuosa de cloruro de magnesio, preparada aparte, variando así su cantidad en el « cloruro de dolo-

mitas » hasta la eliminación de los inconvenientes averiguados, prolongándose el tratamiento con anhídrido carbónico hasta la eliminación del calcio presente en la solución filtrada proveniente de la carbonatación. Por lo tanto se utilizó una solución de cloruro de magnesio a la dilución del 20 %, realizando consecuentemente la reducción del calcio presente en el « cloruro de dolomitas », juntamente con mayor rendimiento del proceso de producción de magnesio metálico.

El cuadro siguiente resume los datos de algunos de los distintos ensayos de carbonatación:

Ensayo Nº	« Cloruro de dolomitas », lts.	Calcio, grs/l en « cloruro de dolomitas »	« Leche de dolomitas », kgs	Solución de $MgCl_2$ lts.	Temp. carbónatación t° C	CO_2 %	Tiempo carbonatación min.
I . . .	7,800	83	4,400	—	53	25	105′
II . . .	7,600	85	4,900	—	50	20	115′
III . . .	8,200	75	4,300	10,00	53	20	40′
IV . . .	8,700	86	4,300	8,00	54	23	50′
V . . .	7,900	88	4,300	8,00	55	24	50′
VI . . .	11,750	89	4,500	13,00	50	24	35′

Como se previó, el aumento de dilución del calcio con la adición de cloruro de magnesio en la suspensión de los óxidos hidratados de los ensayos nº IIIº, IVº, Vº, VIº, confirmó las ventajas obtenidas en el proceso de carbonatación; las dos curvas de la Fig. 1 comparadas entre ellas, demuestran la reducción notable del período de carbonatación como consecuencia del tratamiento realizado.

La particular constitución estructural rocosa de las dolomitas de Zonda Chico y su comportamiento en su ataque con ácido clorhídrico diluído, no presentó dificultades en el proceso de filtración del material resultante de la carbonatación: la filtración se efectuó fácilmente debido a la naturaleza granular del silex presente en forma de cuarzo, que no pasa en solución, mientras confiere porosidad con aspecto cristalino al barro resultante.

La filtración se realizó por medio de un pequeño filtro-prensa de laboratorio conectado con bomba de alimentación, usando oportuna aspiración.

El desarrollo de la filtración se controló por la curva de filtración y de lavajes representada en la fig. 2. A pesar de la presencia de notables cantidades de carbonato de calcio, de sílice y de óxidos insolubles, que constituyen el barro, la filtración se realizó fácil y regularmente; también se efectuó fácilmente el lavaje, hecho lentamente y controlado por las densidades del líquido filtrado y por el porcentaje del cloro, expresado en gramos/litro, presente en el barro, con un residuo de 2,5 % gr/1 cloro, aproximadamente.

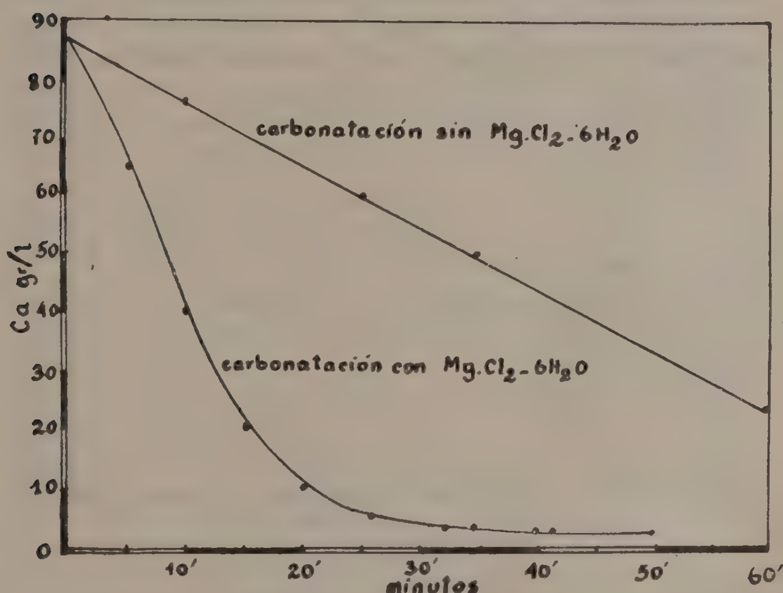


fig. 1

En las condiciones en que se realizaron los distintos ensayos por cada 300 g de mezcla de dolomitas brutas « A » y « B » quedaron alrededor de 110 g de barro con humedad desde el 35 hasta el 40 %, empleándose casi 6 ltrs/h de agua para lavar 1000 g de barro de carbonatación.

La solución de cloruro de magnesio limpia, procedente de la filtración, técnicamente pura, junto a las aguas de lavaje del barro de carbonatación, más una limitada adición de ácido clorhídrico diluido para eliminar las porciones residuales del anhídrido carbó-

nico de la carbonatación, siguió un cuidado proceso de concentración en pequeñas cápsulas esmaltadas, calentadas eléctricamente a la temperatura de 180° C. El calentamiento se hizo cuidadosamente, en atmósfera de ácido clorhídrico, para evitar la hidrólisis del cloruro y la consiguiente formación de óxido de magnesio; el calentamiento se prolongó hasta la eliminación de una parte del agua de cristalización del cloruro exahidratado $MgCl_2 . 6\,H_2O$ existente en solución, trasformándolo en una masa fundida y densa de cloruro

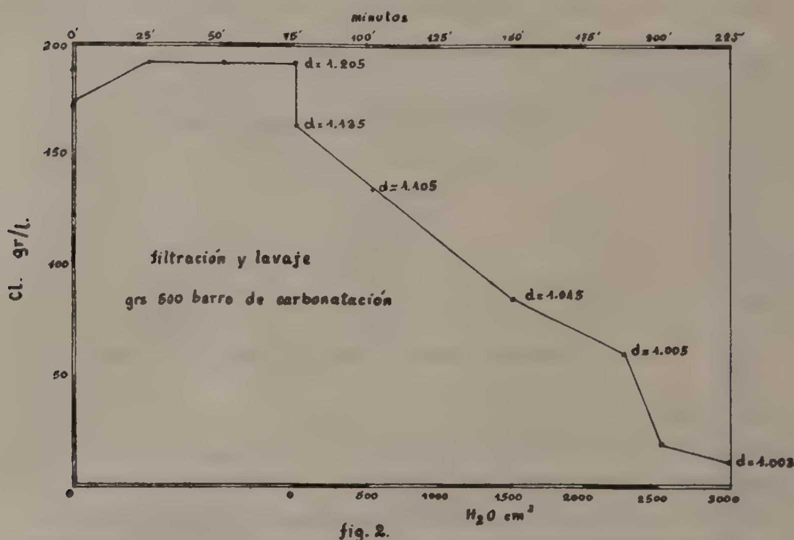


fig. 2.

de magnesio tetrahidratado $MgCl_2$, $4\,H_2O$ que al enfriamiento cristalizó rápidamente.

Las aguas de lavaje residuales provenientes del barro, sucesivamente se utilizaron para la dilución del ácido clorhídrico empleado en el ataque del material bruto.

En la operación de concentración para llegar al cloruro de magnesio tetrahidratado es oportuno no superar la temperatura de 180°C, también para evitar la formación de cloruros hidratados inferiores, tendientes a una fácil solidificación, dificultando así la cristalización del cloruro de magnesio tetrahidratado de marcada deliquescencia.

El cloruro tetrahidratado de magnesio producido, técnicamente puro, denso y caliente pasó a enfriarse en ambiente perfectamente seco en cristalizadores, en la espera de una paulatina deshidratación y oportuna adición de cloruros alcalinos y alcalinos-terrosos para alcanzar la composición del electrolito necesario en el proceso de electrólisis ignea, para la separación del magnesio metálico puro.

Con la fase correspondiente a la producción del cloruro tetrahidratado de magnesio termina este estudio del tratamiento preliminar de las dolomitas de San Juan, estudio que confirma la posibilidad de producción en el país del magnesio metálico de los yacimientos dolomitíferos de Zonda Chico, dejando para una futura nota el aspecto económico de dicho tratamiento, en base a la posibilidad de disponer de todos los correspondientes datos necesarios.

Santa Fe, Octubre de 1955-56.

NECROLOGIA

Ingeniero LUDOVICO IVANISSEVICH
14 DE FEBRERO 1889 - 12 DE AGOSTO 1957



La ingeniería argentina se priva, con su lamentada desaparición, de uno de los más relevantes representantes por su juicio vivaz, claro y agudo, su consejo autorizado, siempre espontáneo, todo ello reflejo de una personalidad bien definida y cimentada en una larga actuación de estudio, de observación, de honesta, patriótica y elevada ejecutoria.

Sus excepcionales dotes intelectuales lo destacaron siendo muy joven, pues en 1910 se graduó Ingeniero Civil con el otorgamiento de la medalla de oro con que se distinguía en cada curso al estudiante más destacado.

Sus primeras actuaciones profesionales lo llevaron a la provincia de Mendoza, que siempre le fué dilecta, porque allí se conjugaron afectos muy hondos con la realización de su mayor obra técnica. El empuje juvenil, los afanes profesionales, la búsqueda bibliográfica, la comparación y revisión crítica de las teorías y de los procedimientos constructivos lo llevaron a interpretar que la misión del ingeniero es, esencialmente, reemplazar moldes que envejecen cuando aparecen técnicas que resuelven mejor o con economía e incorporarlas sin dilación a la vida técnica del país.

Es así que inició en Mendoza la ejecución de edificios resistentes a las acciones sísmicas, con éxito tras la experiencia de muy recias pruebas; la incorporación del hormigón armado como procedimiento constructivo habitual en la edificación civil e industrial; la solución a la provisión de agua potable a la ciudad

de Mendoza por medio de un largo túnel de conducción que aparecía en momentos en que no había suficiente madurez para su ejecución; la actuación en esa primera época de sus realizaciones, sea como profesional de la actividad privada o como funcionario principal de la zona Cuyo de Obras Sanitarias de la Nación,, siempre contaron con el sello característico de su talento y de su espíritu progresista.

En el año 1924 se le encomendó la misión de secundar la actuación de los consultores hidráulicos ingleses Ward y Kennedy, contratados para que dictaminaran en muchos problemas atinentes al regadío con las aguas de los ríos Mendoza, Tunuyán, Diamante y Atuel. Desde entonces su actuación estuvo íntimamente vinculada a los más importantes problemas hidráulicos de la provincia de Mendoza, entre los que cabe mencionar dentro de esa época, el proyecto de dique de embalse del río Mendoza en Potrerillos y su actuación, fecunda en iniciativas en pro del ordenamiento de los regadíos, desde el cargo de Superintendente General de Irrigación de dicha provincia.

Simultáneamente dirigió como funcionario delegado de Obras Sanitarias de la Nación la construcción de la red de desagüe cloacal de Mendoza y Godoy Cruz, la provisión de agua potable de San Rafael, San Martín, Junín y Rivadavia en la provincia de Mendoza y de Jachal en la de San Juan. En la actividad privada fué el autor del proyecto y dirigió la construcción del Matadero Frigorífico Regional de Mendoza.

Por sus cualidades intrínsecas escalaba posiciones constantemente más destacadas; fué la gravitación de propios merecimientos que movió el reconocimiento espontáneo para conferirle con unánime opinión posiciones de mayor responsabilidad.

En el año 1926 se le confirió la dirección de los servicios y las obras de saneamiento de la Capital Federal y, poco después realizó una visita de estudio por Inglaterra, Francia y Estados Unidos; al regreso se dieron amplias informaciones sobre la aplicación en esos países de nuevas técnicas sobre potabilización de agua y depuración de aguas residuales.

Su descollante trayectoria profesional trascendía de los medios técnicos del país y en 1930 le fué encomendada por el gobierno de Bolivia el estudio de la solución y el proyecto de la provisión de agua a la ciudad de La Paz.

En adelante, Obras Sanitarias de la Nación lo designó para la dirección de sus más arduas tareas técnicas y alcanzó así la Dirección Técnica, el más alto grado, desde dónde estimuló con su acción sin declinaciones, por lo contrario siempre más dinámica y directa, y con su luminosa guía la actividad de ese organismo estatal. En 1942, acogido a los beneficios de la jubilación, su fe en la ingeniería y en los ingenieros argentinos lo movían a decir « que la zozobra con que vieron alejarse a figuras consulares, se ha convertido ahora en una gran confianza en la estructura del conjunto y en la seguridad de que tienen aptitudes de directores los que ahora se confrontan con las responsabilidades del momento y quienes han de sucederlos, pues estarán robustecidos por las calidades técnicas que se advierten en los numerosos profesionales sobresalientes con que se ha enriquecido la Institución ». Muchas veces más en su trayectoria posterior hubo de ser intérprete de esa profunda fe en los méritos de la ingeniería argentina.

El gobierno de la provincia de Mendoza lo llamó nuevamente a su seno en el año 1940; lo contrató para la ejecución del proyecto y la licitación de las obras de modernización del dique de derivación de aguas Cipoletti, sobre el río Mendoza; Tiburcio Benegas del río Tunuyán; el dique derivador del río Alto Tunuyán; las obras de conducción en canales para servir las zonas de riego del Alto Tunuyán, del río Las Tunas y de Santa Rosa a La Paz. Por primera vez en el mundo se emplearon en las redes de riego los canales de régimen veloz de escurrimiento; las obras de derivación se diseñaron con los conocimientos más recientes y propuso a la Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas de la Universidad Nacional de La Plata que se estudiaran en modelos hidráulicos el ajuste de sus diseños en el Laboratorio de Hidráulica « Guillermo C. Céspedes » todavía en construcción; era la primera consulta experimental hidráulica que se formulaba dentro del país.

Más adelante su nombre se vinculó a muchas iniciativas de índole privada, siendo de destacar entre ellas, su primordial intervención técnica en la ejecución del proyecto de dique de embalse del río Jachal.

Cuando se agudizó el problema de la insuficiencia de energía eléctrica en la ciudad de Buenos Aires, su zona aledaña y en el

litoral argentino, le dió estado público y patrocinó la solución radical del aspecto indicado y de muchos otros que a la vez involucra, por medio del aprovechamiento hidroeléctrico del río Paraná.

La réplica de esa intensa labor son sus obras y publicaciones; fué el paladín de la creación del Boletín de Obras Sanitarias de la Nación y sintió la necesidad de facilitarle a los demás su propio saber a través de sus contribuciones.

Esa generosa modalidad, su saber y su experiencia le hicieron volver a Perú 222, la tradicional Facultad de Ingeniería, al crearse la cátedra de Ingeniería Sanitaria, siendo el indiscutido profesor, el organizador y el maestro que recuerdan quienes tuvieron el privilegio de sus lecciones.

La Sociedad Científica Argentina lo contó entre sus miembros más activos y, como lo había sido en otros períodos, con su desaparición se priva de su eficiente colaboración en la Junta Directiva.

La personalidad científica y profesional del ingeniero Ivanissevich se completa recordando los grandes afectos de amistad que se granjeó entre quienes valoraron en su naturaleza franca, espontánea y batalladora la expresión de las más altas cualidades morales y éticas.

RESUMEN BIBLIOGRAFICO

Mulleady, Ricardo T. *Breve historia de la telefonía argentina* (1886-1956). Editores: Guillermo Kraft Ltda. Buenos Aires, 1957. 70 pág.

Pocas personas, entre nosotros, estarían en condiciones de enfrentar el propósito de referir la evolución de la telefonía en el país desde la implantación de tal servicio público y ninguna, sin duda, más autorizada que don Ricardo T. Mulleady, que durante 32 años trabajó ininterrumpidamente en la empresa respectiva, desde su incorporación a ella en el año 1917, para escalar posiciones de alta responsabilidad y desempeñarse durante mucho tiempo como ingeniero jefe de la compañía. Por ello, el trabajo que acaba de publicar, ordenado y enjundioso, escrito con claridad y sencillez, constituye una contribución valiosa a la finalidad de dejar registrado el desarrollo del servicio telefónico argentino en el lapso de 70 años transcurridos desde 1886, en que funcionaron las primeras instalaciones, hasta 1956, en que cierra el período de su comentario: esta última fecha marca el 80° aniversario de la telefonía mundial —sólo diez años más antigua que la nuestra— y, al mismo tiempo, registra un período de diez años de la nacionalización de los teléfonos, operada en 1946, en cuya época cesó en sus funciones el ingeniero Mulleady, como una víctima más de la tiranía reciente, y cuyo retiro se produjo en 1949.

La historia de referencia comprende tres etapas: la correspondiente a la Unión Telefónica como compañía inglesa (1886-1929), la Unión Telefónica en el carácter de compañía norteamericana (1929-1946), y la compra de la empresa por el Estado desde 1946, operándose así la nacionalización del servicio que continúa hoy. Y consiguientemente, hay un gran progreso en los primeros 43 años; regístrase un adelanto extraordinario en el período de la organización norteamericana, que alcanzó a 17 años, para decaer en forma ostensible desde que el gobierno se adueñó de las instalaciones y servicios, destruyendo el régimen administrativo que imperaba con éxito indiscutible hasta entonces, como ocurre con frecuencia por efecto de la intervención estatal y máxime en épocas de dictadura.

Un breve proemio sirve al ingeniero Mulleady para expresar en forma sintética el fin que le guía al emprender el trabajo de que es autor y que dedica a los « miles de hombres y mujeres —directores, gerentes, ingenieros, electricistas y operadores— que con su pericia, conocimiento, perseverancia y visión llevaron a cabo la obra telefónica, rindiendo el tributo y recuerdo a que se hicieron acreedores ».

De los seis capítulos que integran el estudio, el primero de ellos, titulado « Alexander Graham Bell y su invento », hace mención de la forma en que el referido joven escocés, que había estudiado fisiología de la voz con conocimientos de acústica y música que aplicaba en una escuela destinada a la corrección de la sordera, llegó a descubrir la transmisión de sonidos por medios eléctricos, echando así

las bases del teléfono actual, a raíz de sus primeros ensayos en Boston (EE. UU.), para establecer el 10 de marzo de 1876 como fecha inicial de tales comunicaciones. Al año siguiente se traslada a Inglaterra y hace demostraciones públicas de su invento: conversó con un buzo sumergido en un tanque y transmitió desde la Cámara de los Comunes al diario « Daily News » fragmentos de un debate en el Parlamento, y el 14 de enero de 1878 fué presentado a la Reina Victoria, quien por sí misma pudo hablar con Sir Thomas Beddulplh celebrando dignamente tan excepcional acontecimiento; la consecuencia fué que sólo cinco meses más tarde (14 de junio de 1878) se formó en Gran Bretaña la « Telephone Company Ltd. », con sede en Londres y un capital de 100.000 libras, que señala el comienzo de la explotación industrial del invento de Graham Bell, y con tan rápido desenvolvimiento que antes de un año había más de 2500 aparatos en funcionamiento, llegando a 7 millones actualmente en las Islas Británicas. Pero el gran desarrollo estaba reservado a Estados Unidos, que en la época de la primera guerra mundial (1914-1918) tenía 15.000.000 de aparatos y que ahora superan los 54.000.000.

En el segundo capítulo hácese una reseña de la fundación, en 1886, de la Compañía Unión Telefónica del Río de la Plata, con capitales ingleses, que estableció las primeras comunicaciones en la ciudad de Buenos Aires, en que frecuentemente las llamadas se hacían en forma personal: « Con el Dr. Pellegrini »; « con el general Roca »; « con el Dr. Tejedor », etc. Duró 43 años la explotación inglesa, que se caracterizó por una cuidadosa política económico-financiera reflejada en el estado de prosperidad de la empresa, pero que no era tan benéfica para el país, por cuanto con ese régimen se demoraba la introducción de las mejoras técnicas en la red telefónica que iba cubriendo el territorio pero que no llegó a ser internacional. Por otra parte, dicho perfeccionamiento se veía restringido porque durante más de cuarenta años no se autorizó ningún reajuste de tarifas de abonados, determinando así que el ejercicio financiero de cada año fuese cuidado celosamente, restringiendo los gastos y retardando el mejoramiento en la prestación de los servicios. El 1º de enero de 1929, la Unión Telefónica pasa a ser empresa norteamericana y comienza entonces una época de gran progreso técnico y ampliación de la red, introduciendo el servicio automático, inaugurando el servicio internacional con Europa, Estados Unidos y otros países americanos, y en el curso de 17 años el número de aparatos pasó de 195.000 a 510.000, todo lo cual demandó grandes inversiones, acordadas con franca liberalidad por los directores respectivos. Llégase así a 1946, en que una campaña de nacionalización de los teléfonos, auspiciada por alguna prensa y miembros del Congreso, desemboca en la compra de la empresa por el Estado, creándose, al principio, la Empresa Mixta Telefónica Argentina (EMTA), llamada luego Teléfonos del Estado (TE), transformada más tarde en la actual Empresa Nacional de Telecomunicaciones (ENT), colocada hoy entre las más importantes del mundo por la gran extensión de sus redes, número de teléfonos instalados (en 1955, sobrepasaba el millón de aparatos) y cantidad de comunicaciones cursadas.

Refiérese el capítulo tercero al « Desarrollo de la telefonía en los últimos 70 años y su aplicación al sistema argentino », y en el cuarto se detalla la « Conversión del sistema manual de la Capital y del Gran Buenos Aires al automático ». En ambos se hace referencia a aspectos técnicos que evidencian cuánta razón asiste al ingeniero Mulleady cuando exalta el carácter científico de la telefonía,

aboga por un mejor conocimiento de la materia dentro del ciclo de la enseñanza universitaria aplicada a la ingeniería y hace resaltar la dedicación y estudio por parte de quienes, para considerarse expertos, deben formarse pacientemente en los laboratorios y en las empresas, tras largo entrenamiento. De ahí es, precisamente, que surge el principal inconveniente, considerado como el más serio y el más apremiante, cuando se proyecta mejorar los servicios: la falta de técnicos en las distintas jerarquías, pues no sólo refiérese ella a los profesionales que han de efectuar los estudios básicos y proyectos de ampliación, sino que alcanza también a los encargados de las centrales automáticas, estaciones amplificadoras, redes de cables, empalmadores, etc., que deben mantener dentro de perfecto ajuste la intrincada red de equipos, líneas y aparatos. En el curso de ambos capítulos se hace mención de la forma en que cualquier adelanto o perfeccionamiento se registraba en las instalaciones europeas y norteamericanas, hallaba en seguida adecuada aplicación en las instalaciones argentinas, y de ese modo la Unión Telefónica pudo ceder al Estado una organización moderna, amplia y muy bien disciplinada, características que rápidamente se vieron disminuídas por las prácticas desordenadas que nacían al amparo del gobierno depuesto, deteniéndose la marcha progresiva de las instalaciones. La conducción por cables, la telefonía múltiple, las llamadas « bobinas pupin », los amplificadores, la telefonía transatlántica —que pudo crearse a raíz del descubrimiento de Guillermo Marconi en las postrimerías del siglo pasado—, los dispositivos automáticos, etc., son otras tantas formas del perfeccionamiento introducido en la telefonía de nuestro país y del que se registra un testimonio público inolvidable: la excelente transmisión de las ceremonias del Congreso Eucarístico del año 1934, cuyo estudio, proyecto y realización fué obra personalmente dirigida por el ingeniero Mulleady.

Una serie de « Consideraciones finales » integran el capítulo quinto, donde, luego de puntualizar diversas ventajas que proporciona el teléfono haciendo de él una verdadera necesidad en la vida de los pueblos, se examina el proyecto de ampliaciones y obras que la Empresa Nacional de Telecomunicaciones ha formulado para ser desarrollado en el período 1956-1960, con instalación de más de medio millón de aparatos, ampliación del plantel interurbano y construcción de nuevos edificios, cuya ejecución demandaría miles de millones de pesos, y a juicio del autor, resulta imposible pensar en la ejecución de labor de tan vastas proporciones dentro de un lustro, llegando a la conclusión de que es irrealizable tan ambicioso programa de trabajos.

Da fin al folleto el capítulo VI, en el que se transcriben tres artículos del ingeniero Mulleady, aparecidos en el diario *La Nación*, en que trata en forma muy interesante el tema del servicio telefónico argentino, con las deficiencias registradas durante los últimos años.

De cuanto antecede despréndese el real mérito de la obra publicada por el ingeniero Mulleady, quien ha dado pruebas de su vocación profesional y competencia técnica en una rama que requiere singular especialización y que al término de una carrera desempeñada con éxito reconocido, deja para el futuro una lección útil: la historia, en buena parte vivida, del desenvolvimiento y adelanto telefónico argentino.

ABEL SÁNCHEZ DÍAZ.

CASON, JAMES, Profesor de Química de la Universidad de California. — *Essentials Principles of Organic Chemistry*. Editado por Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, N. J., 1956, 530 pág.

Texto general de Química Orgánica presentado con la idea de que las teorías y principios de la química deben predominar sobre el estudio sistemático de los grupos funcionales.

En los capítulos preliminares desarrolla en una forma que, aunque elemental, es perfectamente clara y precisa, la moderna concepción de las uniones químicas comenzando por el estudio del átomo, de su configuración electrónica, de las orbitales atómicas y de los distintos tipos de valencia. Estos conceptos se aplican para explicar los varios tipos de reacciones químicas, la interpretación de la resonancia, y, a través de todo el texto, las funciones y compuestos orgánicos.

A lo largo de la obra se indican, aunque en número muy reducido, citas originales de autores, con el fin de estimular y orientar al estudiante a la búsqueda en las fuentes originales para ampliar sus conceptos.

Al final de cada capítulo se incluyen cuestionarios con una serie de preguntas destinadas a que el estudiante pueda recapacitar sobre los principales tópicos tratados en el mismo. El último capítulo está dedicado a indicar el manejo de la bibliografía química incluyendo un resumen de la sistemática del Beilstein, de gran utilidad para iniciarse en el manejo de las revistas y obras de consulta.

Se trata de un texto general moderno, muy útil por el uso continuo de los conceptos teóricos para interpretar y generalizar las distintas reacciones químicas. Dado su valor ha sido incluído en la « Bibliografía de referencia » en la serie de textos recomendados para los estudios del « High School » en los Estados Unidos, al lado de textos ya clásicos como el de Fieser y Fieser « Organic Chemistry » o el de Pauling « The nature of the chemical bond » (*Journal Chemical Education* Marzo 1957).

C. E. C.

Encyclopedia of American Associations, editada por la Gale Research Company, 424 Book Tower, Detroit, Michigan. Primera edición, año 1956. Precio 15 dólares.

Esta enciclopedia de Asociaciones Norteamericanas lleva como subtítulo « A guide to the trade, business, professional, labor, scientific, educational and social organizations of the United States ». Este subtítulo da idea del alcance de esta enciclopedia, si se considera la inclinación de los norteamericanos a formar sociedades y agrupaciones de la más diversa índole. Quien haya vivido por largo lapso en los Estados Unidos conoce el espíritu gregario y de asociación de los habitantes de aquel país. Podría asegurarse que no hay uno solo que no pertenezca a una o varias agrupaciones, sean científicas, técnicas, sociales o de cualquier otra índole.

En esta obra se han catalogado las asociaciones por orden alfabético, previa división de las mismas en seis grupos, a saber:

I — Asociaciones de comercio, negocios, agricultura y estatales.
II — Asociaciones científicas y de ingeniería.
III — Asociaciones educativas y de beneficencia.

IV — Asociaciones de salud y médicas.
V — Asociaciones generales.
VI — Cámaras de comercio.

Además del nombre de cada asociación, se dan los siguientes particulares: dirección, miembro ejecutivo director, número de asociados, número de empleados, fecha de fundación, filiales en los Estados Unidos y en el extranjero y objeto de cada agrupación.

Se trata de un trabajo que ha requerido paciencia franciscana, de indudable utilidad para las bibliotecas, los hombres de negocios, edEcadores, funcionarios gubernamentales e investigadores sociales. Está impresa en papel de excelente calidad y los caracteres o tipos de imprenta son gratos a la vista. Desde luego sólo incluye asociaciones del tipo « non profit », es decir, las dedicadas al bien o al servicio de la comunidad.

C. L. S.

American Men of Science. Editor: Jacques Catell, The Science Press, Lancaster, Pa., y R. R. Bowker Company, New York, N. Y. Volumen I, Physical Sciences. Novena edición, año 1955.

Esta obra es del tipo monumental para bibliotecas. Este volumen I, dedicado a qEienes se dedican a las Ciencias Físicas, tiene nada menos que 2180 páginas. Si se añade a esto que el cuerpo de imprenta usado es el 6, se dará cuenta el lector de la información que trae. El número de nombres registrados es de 43.518.

La obra completa consta de tres volúmenes. El que estamos reseñando —de Physical Sciences— y otros dos, dedicados, respectivamente, a Biological Sciences y a Social Sciences. Se calcula que el total de nombres regristrados en los tres volúmenes será superior a 90.000.

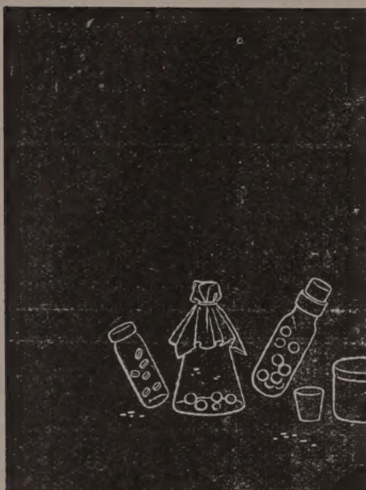
Entre las Ciencias Físicas se incluyen en este trabajo la Eísica, las Matemáticas, la Química y la Geología.

De cada persona considerada en esta obra se dan los informes siguientes: nombre, dirección, estudios realizados y dónde se realizaron, actividades anteriores, actividad actual, trabajos, inventos llevados a buen fin, asociaciones a que pertenece, especialidades en que ha sobresalido, honores recibidos, etc.

Para juzgar la exactitud de los datos contenidos en esta obra de consulta, el informante leyó detenidamente cuanto se dice del Dr. Vannevar Bush, a quien conoce personalmente. Este insigne ingeniero norteamericano es una de las lumbreras científicas de su país y del planeta. En la actualidad dirige la Carnegie Institution, Washington 5 D. C. Su carrera meteórica es reflejada con exactitud en esta obra y da pie para llegar a la conclusión de que todos los datos son dignos de fe.

Naturalmente, se trata de una recopilación de informes valiosos de utilidad específica. En los momentos en que vive la humanidad, es imprescindible el saber dónde se encuentran los hombres de ciencia en todo momento, pues puede ocurrir que sean necesarios sus servicios con Ergencia, como ocurrió al estallar la última guerra mundial, guerra librada entre conocimientos científicos y realizaciones técnicas de ambos combatientes.

C. L. S.





Negras riquezas en una blanca cruzada

Desde sus orígenes, la humanidad batalla contra las enfermedades. Y tan fructífera ha sido esa cruzada, que puede decirse que ya está a las puertas de la victoria. La ciencia farmacéutica moderna es la síntesis de esos esfuerzos, y en ella está contenido el aporte del petróleo.
Como base o complemento de centenares de preparados medicinales, se encuentran los derivados del mineral negro.

Esso



Al igual que en muchos otros campos, los Laboratorios de Investigación Esso también trabajan empeñosamente por multiplicar las aplicaciones del petróleo a la noble tarea de preservar la salud.



A la vanguardia
en la elaboración e investigación de antibióticos.